

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY

par

PAUL KAYSER

Pharmacien

Anc. Interne des H. de P.

Boursier de recherche à l'I.N.H.

né le 18 Avril 1931, à BURMERANGE (Gr.-D. de Lux.)

Contribution à l'étude de la teneur en radionuclides naturels des eaux minérales de Mondorf-les-Bains et de Plombières

Soutenue le 9 Juin 1962 devant la Commission d'Examen

Président.....	M. le Professeur A. MEUNIER
Juges.....	M. le Doyen A. BERNANOSE
	M. le Professeur J.-M. BLOCH
Juge Honoraire	M. C. BURG, Professeur à la Faculté de Médecine de Nancy

THÈSE

PAUL KAYSER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Contribution à l'étude de la faune en radiocollage
naturels des sous-ministère du Ministère des Sciences
et de l'Environnement

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY

par

PAUL KAYSER

Pharmacien

Anc. Interne des H. de P.

Boursier de recherche à l'I.N.H.

né le 18 Avril 1931, à BURMERANGE (Gr.-D. de Lux.)

Contribution à l'étude de la teneur en radionuclides naturels des eaux minérales de Mondorf-les-Bains et de Plombières

Soutenue le 9 Juin 1962 devant la Commission d'Examen



Président.....	M. le Professeur A. MEUNIER
Juges.....	M. le Doyen A. BERNANOSE
	M. le Professeur J.-M. BLOCH
Juge Honoraire	M. C. BURG, Professeur à la Faculté de Médecine de Nancy

FACULTE DE PHARMACIE
UNIVERSITE DE NANCY

ADMINISTRATION
DOYEN

Professeur : A. BERNANOSE

ASSESSEUR

Professeur : A. MEUNIER

SECRETAIRE PRINCIPAL

B. SEUROT

Personnel enseignant

Professeurs

M.	MEUNIER A.	Pharmacie galénique
Melle	FRANCOIS M. Th.	Matière médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J.G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences naturelles
	BLOCH J.M.	Toxicologie
	SOLEIL J.	Pharmacie chimique
	BERNANOSE A.	Physique
Melle	BESSON S.	Pharmacodynamie

Maîtres de Conférences-Agrégés

MM.	BENE R.	Microbiologie
	MIRJOLET M.	Sciences physicochimiques
	PIERFITTE M.	Chimie biologique
	PELT J.M.	Matière médicale
	ROBBA M.	Chimie organique

Chargés de cours complémentaires

M.	MEUNIER A.	Hydrologie
Melle	FRANCOIS M.Th.	Hygiène
MM.	KAYSER	Biochimie technique
	FRANQUET R.	Cryptogamie
	MARCHAL J.G.	Parasitologie
	STEIMETZ E.	Mycologie-Minéralogie
	BLOCH J.M.	Chimie minérale
	SOLEIL J.	Chimie organique
	BERNANOSE A.	- Optique et Acoustique
		- Mathématiques préparatrices aux sciences physiques

M.	LAGARDE (Maître de Conf. à la Faculté de Droit)	Déontologie
Melle	BESSON	- Techniques spéciales et méthodes modernes d'analyses - Application thérapeutique de la pharmacodynamie
MM.	BENE R.	Bactériologie
	ANZIANI P.	Caractères analytiques des sels
Mme	LASSEUR	Techniques spéciales d'analyses bactériologiques
MM.	MIRJOLET M.	Chimie analytique
	PIERFITTE M.	C.E.S. Chimie biologique
Melle	HEINRICH S.	Matière médicale

Chefs de travaux

M.	ANZIANI P.	Chimie
Mme	LASSEUR A.	Microbiologie-Parasitologie
Melle	HEINRICH S. (stagiaire)	Sciences pharmaceutiques
Melle	GIRARD Th. (délégué)	Microbiologie technique
MM.	MARTIN J.A. "	Chimie
	GAULTIER J. "	Physique
	SIEST G. "	Chimie biologique
	HAYON C. "	Micrographie

Doyens honoraires: M. RICHARD, Recteur de l'Académie de Montpellier
M. KAYSER, Professeur à la Faculté de Pharmacie de
NANCY

Professeurs honoraires: M. CORDEBARD - M. DOURIS

A SON EXCELLENCE le DOCTEUR COLLING
Ministre de la Santé Publique du Luxembourg

Malgré les lourdes responsabilités de sa charge, il a toujours témoigné un intérêt bienveillant à nos recherches.

Qu'il veuille accepter cette thèse en hommage.

A MONSIEUR le PROFESSEUR BUGNARD
Directeur de l'Institut National d'Hygiène

Il a accepté d'incorporer cette étude dans un programme général de recherche sur la radioactivité naturelle des eaux.

Qu'il soit assuré de notre gratitude.

A MONSIEUR le DOCTEUR MOLITOR
Directeur de la Santé Publique du Luxembourg

Qui nous a toujours réservé la plus grande bienveillance. Malgré ses occupations absorbantes, il s'est depuis fort longtemps intéressé à ce travail.

Qu'il trouve ici nos remerciements les plus sincères.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR MEUNIER
Professeur de Pharmacie Galénique et d'Hydrologie

Il nous a inspiré le sujet de cette
étude sans jamais ménager ni ses conseils, ni
ses encouragements.

Qu'il veuille accepter l'expression de
notre profonde reconnaissance.

A MONSIEUR LE DOYEN BERNANOSE
Professeur de Physique

Qui a bien voulu s'intéresser à notre
travail en nous prodiguant des avis éclairés.

Nous le prions d'accepter l'expression
de notre respectueuse déférence.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BLOCH
Professeur de Toxicologie

Il nous a fait le très grand honneur
d'accepter d'être Juge de notre travail.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BURG
Professeur de Physique Médicale

Nous le remercions tout spécialement
de nous avoir admis au sein de son laboratoire.

Il a dirigé nos recherches avec sa
haute compétence scientifique et nous a permis
de les mener à bien.

Qu'il nous soit permis de remercier tous ceux qui nous ont aidé dans la réalisation de notre travail:

Monsieur le Doyen MERKLEN,

dont la haute autorité dans le domaine hydrologique nous a facilité l'exécution pratique de notre étude.

Monsieur le Professeur MARTIN,

qui nous a initié au domaine encore trop méconnu de la statistique,

Monsieur le Docteur KOLTZ, Administrateur-Délégué de Mondorf-Etat,
Il a mis à notre disposition un personnel dévoué.

Monsieur DESCHASEAUX, Directeur de la Compagnie Fermière de Plombières, qui a facilité nos recherches.

Monsieur FRANCOIS, Centre d'Etudes Nucléaires, Saclay,

Il a mis gracieusement les résultats inédits de ses recherches à notre disposition.

Monsieur JURAIN, Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy,
qui nous a fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine de la radioactivité naturelle.

Monsieur le Docteur SCHWACHTGEN, Directeur du Laboratoire de l'Etat,

Monsieur le Docteur RISCHARD, Médecin-Inspecteur de la Santé Publique,

Monsieur le Docteur KROMBACH, Chef du Service de Chimie Alimentaire,

Monsieur le Pharmacien ROBERT, Pharmacien-Inspecteur de la Santé Publique,

Monsieur l'Ingénieur BARTHEL, Chef du Service des Eaux,

Nos Camarades de Laboratoire, en particulier Mesdemoiselles LANGLADE, REICHERT, BITTARD, M.M. BONNET, DUTAILLY, JOFFROY, DONNER, HOFFMANN.

Ma femme qui, outre son concours dans la réalisation dactylographique de cette thèse, a montré beaucoup de compréhension au cours des trois années nécessaires à l'achèvement de ce travail.

C'est aussi avec un sentiment de gratitude que nous voudrions évoquer la mémoire de Monsieur le Docteur VERAÏN, dont la générosité nous a permis la réalisation d'une partie de ce travail.

- AVANT PROFOS -
=====

Nous nous sommes proposé dans notre travail de réaliser une étude aussi détaillée que possible de la radioactivité des eaux minérales de MONDORF-LES-BAINS et de PLOMBIERES.

Notre but n'était pas d'apporter simplement quelques chiffres. Nous nous sommes également laissé guider par le dessein de fournir aux physiologistes des données qui aident à fonder sur des bases concrètes l'action thérapeutique de ces eaux.

Ces propriétés thérapeutiques de nombreuses eaux minérales sont bien établies et dans de nombreux cas, même une étude pharmacologique a été entreprise (SANTENOISE, MERKLEN, FRANCK, GRANDPIERRE, VIDACOVITCH, SIMONIN, LASSANCE).

Parfois il a été possible d'attribuer telle ou telle vertu curative à la présence d'ions déterminés:

- action sédative et anti-allergique du calcium;
- action cholérétique et cholagogue du magnésium;
- action topique des sulfures;
- action reconstituante du fer et de l'arsenic;
- action digestive du bicarbonate....

Dans d'autres cas, au contraire, on a invoqué l'existence de substances actives à des concentrations trop faibles pour pouvoir être décelées par les méthodes chimiques habituelles (FABRE, LOEPER, REGNIER).

Depuis la découverte de la radioactivité, on a été tout naturellement tenté d'invoquer le rôle des isotopes radioactifs naturels présents dans ces eaux.

Quelques mesures de la radioactivité, portant essentiellement sur le radon²²², avaient été effectuées avant la guerre, en particulier par LEPAPE, ROUBAULT, DELABY, CHARRONNAT, JANOT, d'HUART, GUEBEN, GESLIN, mais aucun travail d'ensemble n'avait pu être entrepris. Et c'est pourquoi nous avons tenté de combler cette lacune.

Ce n'est que depuis le développement de l'énergie atomique que des méthodes radiochimiques suffisamment fines ont été mises au point permettant de doser avec une précision raisonnable les quantités infinitésimales, de l'ordre de 10^{-12} curie, de radium²²⁶, de plomb²¹⁰, de polonium²¹⁰, etc..., que l'on trouve dans ces eaux, de sorte que l'étude radiochimique complète des différentes sources thermales européennes n'en est qu'à ses débuts.

Cette étude radiochimique systématique est d'autant plus importante que les éléments et même les isotopes naturels ont chacun une action biologique fondamentalement différente.

Le radium²²⁶ (période: 1622 ans, émission: α et γ) s'accumule dans les os au niveau des cartilages de conjugaison où il entraîne des irradiations chroniques importantes.

Le radium²²⁴ (période: 3,64 j., émission: α et γ), au contraire, tout en ayant le même métabolisme fondamental que tous les isotopes du

radium, n'entraîne, à activité égale, qu'une irradiation beaucoup plus modeste des cartilages en raison de sa courte période.

Le polonium²¹⁰ (période: 138,3 j., émission: α et γ), contrairement au radium, s'accumule surtout dans le rein et la rate. S'il est doué d'une action pharmacodynamique quelconque, ce sera essentiellement au niveau de ces organes et non au niveau des cartilages de conjugaison.

Il est donc indispensable de déterminer pour chaque eau minérale la composition radiochimique exacte.

Cette thèse se propose d'apporter une modeste contribution à cette étude.

Cependant, nous avons également voulu, dans ce travail, porter notre attention sur d'autres problèmes.

Depuis que l'énergie atomique est utilisée au stade industriel, on se préoccupe du danger que les radiations ionisantes font encourir aux populations et aux travailleurs. On a introduit dans ce but la notion de Dose Maximale Admissible qui représente la dose d'exposition aux radiations auxquelles un travailleur peut s'exposer sa vie durant sans subir de dommages aussi bien dans son propre corps que dans sa descendance.

La valeur de cette Dose Maximale Admissible a d'abord été établie empiriquement. Ensuite, en ce qui concerne les effets somatiques, on a essayé de l'étayer sur les accidents tardifs survenus chez les peintres de cadrans lumineux et les malades traités thérapeutiquement par le radium²²⁶ aux environs des années 1920.

Après le décès de ces personnes à la suite de tumeurs osseuses, on a déterminé la teneur en Ra²²⁶ de leurs squelettes. De cette façon on a pu définir la quantité minimale de Ra²²⁶, susceptible de provoquer

ces lésions. Cette valeur limite qui se situe entre 0,5 et 1 μ c, est ramené à 0,1 μ c (facteur de sécurité de 5 à 10) et on la considère comme Quantité Maximale Admissible. A partir de cette valeur, on a calculé pour l'eau potable et l'air les Concentrations Maximales Admissibles du radium²²⁶ et d'une série d'autres radioéléments ostéotropes, compte tenu de leur métabolisme propre.

Cependant, la Commission Internationale de Protection contre les Radiations Ionisantes elle-même, met en cause la validité de ces bases expérimentales, en particulier à la suite des travaux effectués sur le métabolisme du radium par MUTH, RAJEWSKY, HAMKE, AURAND, etc..

D'autre part, HILL a montré dans l'organisme humain la présence de nombreux radio-nuclides émetteurs α (en particulier Po²¹⁰) et ceci à des taux très supérieurs à ceux du radium²²⁶.

Ceci laisse penser qu'il n'est peut-être pas souhaitable d'établir la valeur de la Dose Maximale Admissible du point de vue somatique sur ce seul isotope.

Il semble donc bien qu'il faille aborder le problème par une autre voie.

Parmi toutes les solutions possibles, l'une consiste, à la suite de MAYNEORD et TURNER, d'établir le bilan de l'irradiation humaine naturelle et de faire l'inventaire des différentes sources d'irradiation: rayonnement cosmique, radioactivité du sol, de l'eau et de la chaîne alimentaire.

L'humanité est soumise à cette irradiation depuis son origine, irradiation qui d'ailleurs, à première vue, ne semble pas avoir eu des conséquences fâcheuses.

A partir de l'estimation de cette irradiation naturelle, il sera possible de proposer des bases plus solides à la notion de Doses Maximales Admissibles.

C'est à l'étude de la radioactivité des eaux, comme source d'irradiation, que notre travail se propose d'apporter sa contribution.

Nous avons choisi les sources de Mondorf-les-Bains et de Plombières pour des raisons d'opportunité, mais essentiellement aussi parce qu'à la suite de mesures fragmentaires antérieures, elles s'étaient montrées radioactives.

o
o o

- I N T R O D U C T I O N -
=====

Pour l'exposé de ce travail nous avons adopté le plan suivant:

Le premier chapitre est consacré à une énumération sommaire des radioéléments naturels présents dans les roches et les eaux. Nous indiquons brièvement les radioéléments naturels importants du point de vue biologique.

Il nous a semblé utile de résumer ensuite succinctement les caractéristiques hydrogéologiques des sources analysées. Nous rapportons également les principaux résultats des travaux antérieurs effectués sur ces eaux.

Les chapitres suivants sont surtout expérimentaux. Ils relatent les méthodes de dosage mises au point, les résultats obtenus et les conclusions auxquelles on peut aboutir.

Pour ne pas trop alourdir le texte de notre étude, nous avons préféré mettre en annexe un certain nombre de précisions qui ne sont pas indispensables à la compréhension du travail lui-même.

- CHAPITRE I -
=====

RADIOACTIVITE NATURELLE DES EAUX

Les isotopes radioactifs naturels peuvent être classés en 3 groupes:

- I) Isotopes primaires
- 2) Isotopes secondaires
- 3) Isotopes induits.

I) Isotopes primaires:

Ce sont des radionuclides qui, en vertu de leur période physique très longue, ont survécu, malgré le temps écoulé depuis leur origine terrestre.

Les corps radioactifs les plus importants de ce groupe sont:

U^{238} (période: $4,51 \times 10^9$ années)

Th^{232} (période: $14,2 \times 10^9$ années)

K^{40} (période: $1,27 \times 10^9$ années)

L' U^{235} (période: $0,70 \times 10^9$ années), chef de file de la famille de l'actinium, est répandu dans la nature à un taux beaucoup plus faible. En effet, par suite de sa période plus courte, l' U^{235} a subi une décroissance notable depuis sa création.

Les isotopes à période beaucoup plus longue, comme le Sm^{147} , le La^{138} , le Rb^{87} , le W^{180} , le Lu^{176} , etc, ont des activités très faibles.

2) Isotopes secondaires:

Ils comprennent tous les radionuclides qui sont continuellement formés à la suite de la désintégration spontanée d'isotopes primaires.

En effet, les chefs de file, U^{238} , Th^{232} et U^{235} des grandes familles radioactives (uranium, thorium, actinium) donnent naissance lors de leur désintégration à des descendants qui sont eux-mêmes radioactifs. Le terme final de chaque série radioactive est un isotope stable du plomb.

Ces radionuclides secondaires ont des périodes courtes par rapport à celles des isotopes primaires.

Dans les tableaux classiques I, 2 et 3 nous reproduisons les membres des familles radioactives naturelles.

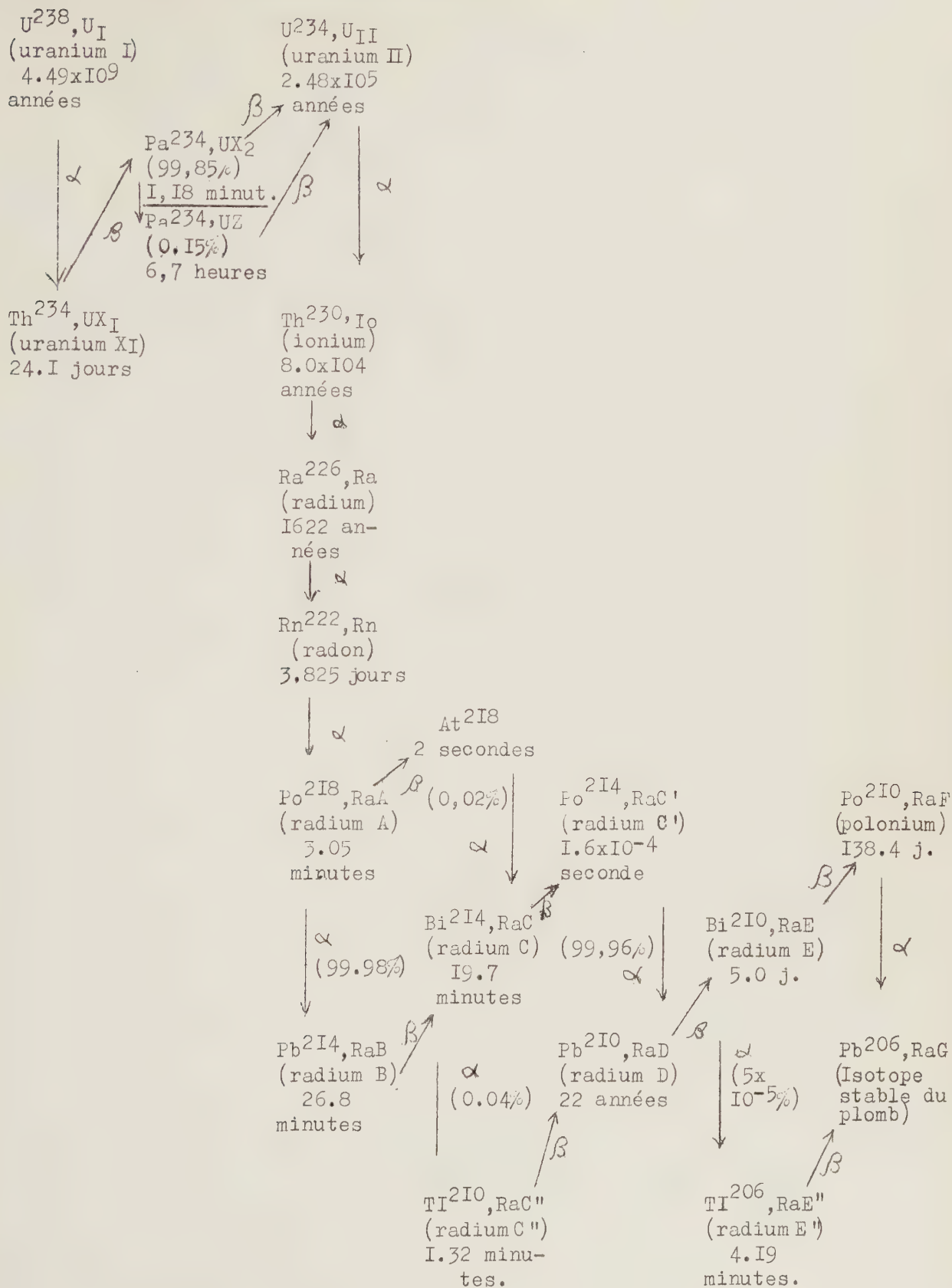
3) Isotopes induits:

Ce sont des éléments radioactifs formés par transmutation à partir d'isotopes stables sous l'effet des rayons cosmiques.

C'est ce mécanisme qui est à l'origine des radioisotopes suivants: C^{14} , H^3 , Be^7 , P^{32} , Na^{22} , Cl^{39} , etc..

A côté de cette activation par les rayons cosmiques, il faut citer la formation de traces de radionuclides induits par des réactions de fission spontanée. Ces dernières ont lieu continuellement dans les minerais d'uranium. Les neutrons émis lors de ces réactions donnent naissance à des traces de Pu^{239} , Np^{237} , Cl^{36} , Sr^{90} , etc..

Les roches de l'écorce terrestre renferment donc des isotopes de ces 3 groupes à des concentrations variables.



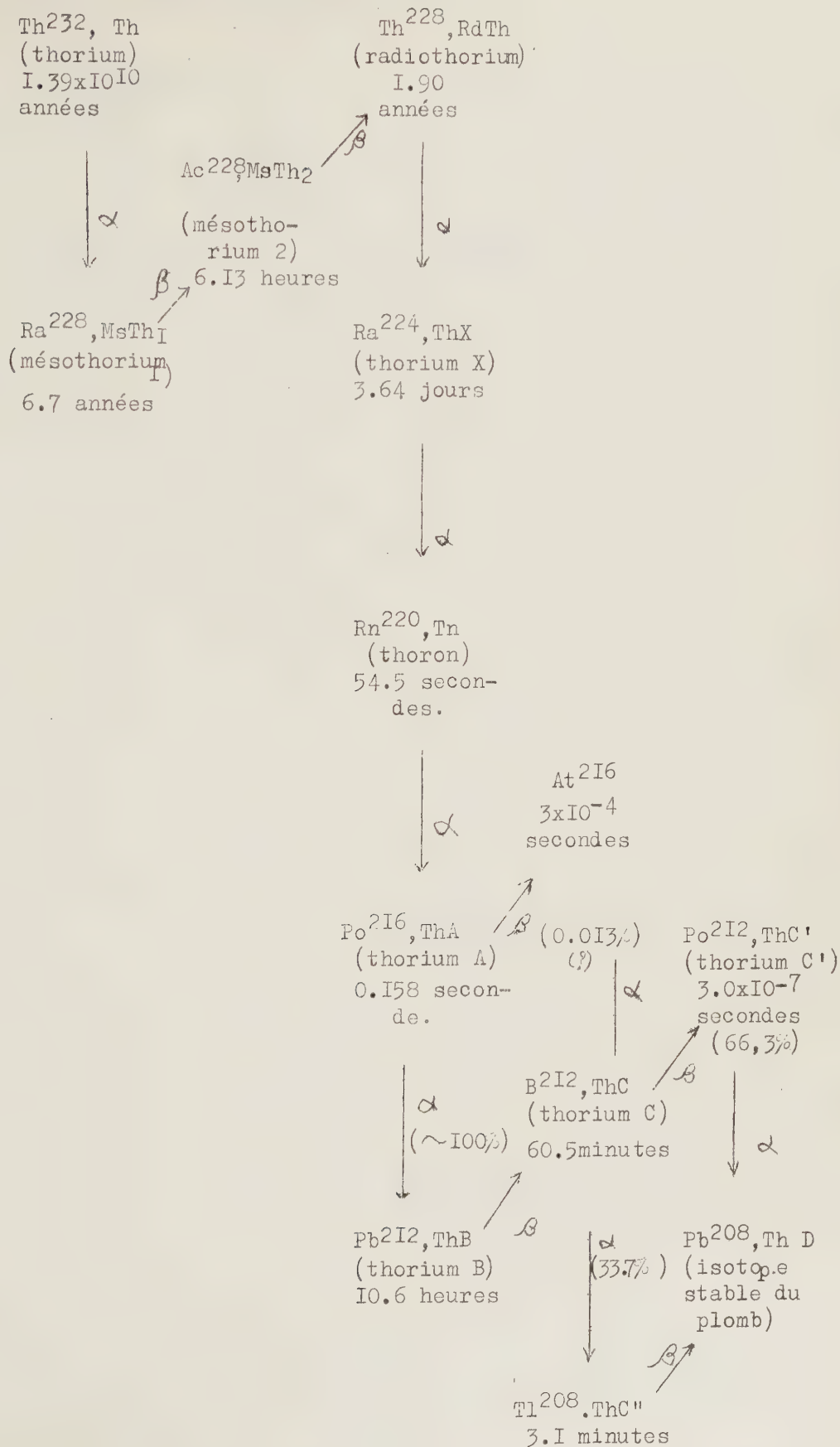
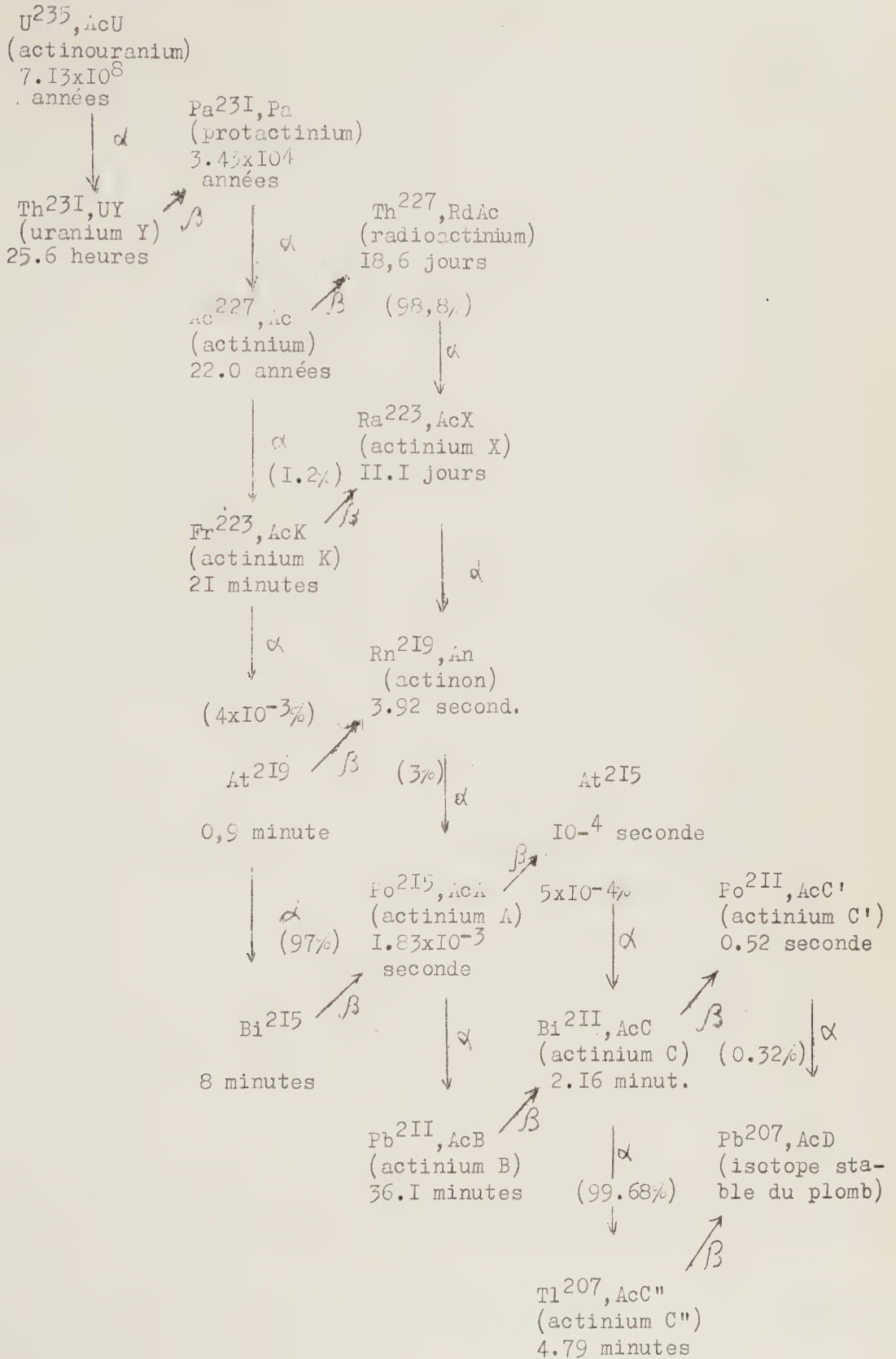


TABLEAU III.- FAMILLE de l'ACTINIUM.



C'est à leur contact que les eaux naturelles dissolvent certains radioéléments. Cette dissolution est fonction des propriétés physiques et chimiques de l'eau, des roches et du radioélément (x).

Une eau naturelle peut contenir au moins 23 éléments radioactifs. Ces 23 éléments correspondent à une cinquantaine d'isotopes différents.

Parmi les radionuclides qui peuvent se trouver dans les eaux, nous étudierons ceux dont l'action biologique est importante. Cette dernière est fonction de l'activité radioactive, de la nature et de l'énergie des radiations, de la période physique, de la période biologique^(xx) et des propriétés métaboliques du nuclide.

L'importance biologique des radionuclides étant définie, nous pouvons déterminer, parmi les radioisotopes naturels présents dans les eaux, ceux qu'il est important d'analyser et de connaître.

I) Dans le groupe des isotopes primaires, c'est l' U^{238} et le Th^{232} qui sont les plus importants. Ils émettent des radiations α et γ . Les énergies des rayons α émis sont de 4,18 MeV^(xxx) pour l' U^{238} et de 4 MeV pour le Th^{232} .

Par suite de leur désintégration lente, ces isotopes primaires ne confèrent une radioactivité importante à des eaux naturelles que dans les régions de gisements uranifères.

La détermination de l'uranium dans les eaux, outre son importance

(x) Il faut remarquer que la radioactivité d'une eau minérale n'est nullement liée à sa thermalité. Ainsi, des eaux froides peuvent atteindre des activités très élevées (76).

(xx) Période biologique: le temps requis par un organe ou l'organisme entier pour éliminer la moitié de l'élément en question par des processus biologiques.

(xxx) Mev = Million d'électrons volts.

biologique, apporte de précieux renseignements pour la prospection des gisements uranifères (ROUBAULT, COPPENS, JURAIN).

L'uranium naturel a une radiotoxicité relativement faible en raison de sa désintégration lente, de son absorption faible au niveau du tube digestif et de son élimination rapide de l'organisme. C'est sa toxicité chimique et non sa radiotoxicité qui limite la Concentration Maximale Admissible dans l'eau potable . (Voir annexe I).

En ce qui concerne le thorium naturel, certains auteurs ont rapproché l'action biologique du thorium à celle du plutonium plutôt qu'à celle de l'uranium. (13) (40).

Mais d'après des recherches récentes, la toxicité du thorium naturel serait du même ordre de grandeur que celle de l'uranium (42). En effet l'absorption du thorium naturel au niveau du tube digestif est relativement faible (0,001 % de Th nat. est retenu par l'organisme). Le Th nat. absorbé a tendance à se concentrer dans le foie, la rate et la moelle osseuse (62).

Le potassium 40 se désintègre par rayonnement β (1,325 Mev) et γ (1,46 Mev). Il accompagne le potassium stable naturel à un taux constant de 0,012 % .

L'action biologique due aux radiations du K^{40} ingéré est moins prononcée que celle produite par des activités équivalentes d'autres radioéléments. Ce qui s'explique par la bonne distribution du potassium dans tout l'organisme et sa faible sélectivité pour des organes particuliers.

2) Parmi les isotopes secondaires, le Ra^{226} , le Rn^{222} et le Pb^{210} (RaD) sont les plus importants.

Le Ra^{226} (période: 1622 années), chimiquement voisin du Ca et du Ba, se désintègre par émission α (4,777 Mev) et γ (0,136 Mev, 0,19 Mev etc.).

Après contamination interne de l'organisme, il joue un rôle biologique important grâce à son ostéotropisme marqué.

Le Rn^{222} , gaz rare radioactif, produit de décroissance du Ra^{226} , se décompose avec une période de 3,8 jours par radiation α (5,484 Mev).

Le Rn^{222} est généralement présent dans les eaux radioactives à une concentration supérieure à celle qui correspond à l'équilibre radium²²⁶ - radon²²² (x)(32,47). Ces eaux ont en effet absorbé le Rn^{222} provenant des roches traversées, d'une part en fonction de la teneur en radium de ces roches et d'autre part en fonction de leur pouvoir d'émanation (xx), sans pour autant dissoudre une quantité correspondante de radium.

Aux griffons des sources, le radon contenu dans l'eau se dégage en partie à l'air libre.

Le Rn^{222} et ses descendants exercent surtout une action biologique locale importante au niveau des bronches et des poumons lorsque ce gaz est inhalé à concentration anormalement élevée (Voir annexe I) (16).

Le radon²²² peut encore avoir une importance biologique lorsqu'il est présent en très grande quantité dans les eaux destinées à être embouteillées.

Dans ce cas, il décroît suivant sa période de 3,8 jours dans la

(x) La notion d'équilibre radioactif est expliquée à la page 65.

(xx) Le pouvoir d'émanation d'une roche est la propriété qu'elle possède, en fonction de sa constitution physique et chimique, de laisser échapper le radon formé au sein de la roche.

bouteille en donnant naissance à des quantités importantes de plomb ^{210}Pb .

Le Pb^{210} (RaD), d'une demi-vie de 22 ans, émet lui-même des rayons β mous (0,018 Mev), mais ses produits de filiation, à savoir le Bi^{210} (RaE) et le Po^{210} (RaF), émettent des radiations β (1,17 Mev), respectivement α (5,298 Mev), très énergiques.

L'action biologique importante du Pb^{210} dans l'organisme est liée à son accumulation qui se situe principalement dans les reins et le foie et secondairement dans les os et le tractus gastro-intestinal (51).

En ce qui concerne le rein, la période biologique du Pb^{210} est de 531 jours et la période effective (x) de 494 jours.

Les autres isotopes présents dans les eaux, n'ont (à la lumière de nos connaissances actuelles) qu'une importance secondaire, soit en raison de leur concentration trop faible, soit en raison de leurs périodes trop courtes.

Ce sont ces considérations qui nous ont incité à nous limiter dans notre étude aux éléments suivants:

uranium naturel
thorium naturel
potassium 40
radium 226
radon 222
plomb ^{210}Pb .

Le polonium ^{210}Po (période: 138,3 jours) n'a pas été étudié car il provient du plomb ^{210}Pb , et le taux de ce dernier a toujours été trop faible pour permettre une concentration notable en Po^{210} .

° °

(x) Période effective: $\frac{\text{Période biologique} \times \text{Période physique}}{\text{Période biologique} + \text{Période physique}}$.

- CHAPITRE II -
=====

HYDROGEOLOGIE DE MONDORF-les-BAINS et de PLOMBIERES

I.- LA STATION THERMALE de MONDORF-les-BAINS

Mondorf-les-Bains est situé au sud-est du Grand-Duché de Luxembourg, à une altitude de 194m, au bord de la rivière "la Gander" et à cheval sur la frontière franco-luxembourgeoise.

Sa vocation thermale date de 1841. A cette époque, des industriels cherchant des gisements de sel gemme, y procédèrent à des forages à un endroit où sortait un suintement d'eau salée.

Le forage n'atteignit pas le but proposé, mais fit découvrir à 502 mètres de profondeur une source d'eau minérale tiède et salée. Le puits creusé jusqu'au niveau de 730 mètres donna naissance à la source dénommée "Kind", d'après le nom du foreur. Son débit initial était de 70l l/min.

En 1913, à la suite d'une forte diminution du débit de la source Kind, diminution consécutive à l'effondrement de la tuyauterie en bois, l'Etat luxembourgeois fit procéder au forage d'une seconde source qui fut dénommée source "Marie-Adélaïde". Cette dernière jaillit d'une profondeur

de 589 mètres.

En 1946, une réfection du puits de la source Kind fut entreprise pour améliorer le débit de cette source.

Le premier établissement hydrothermal a été inauguré en 1847, et à l'heure actuelle, Mondorf est doté d'une installation balnéaire des plus modernes, entourée d'un parc de 37 hectares. Un institut médical est rattaché à la station.

L'eau de Mondorf doit sa minéralisation au grès bigarré (couche inférieure du trias) (60). C'est une formation désertique renfermant des lagunes avec dépôts de gypse et des marais salants naturels, ce qui explique parfaitement la minéralisation de l'eau thermale (prédominance de chlorure de sodium, de chlorure de calcium et de sulfate de calcium).

Mondorf se trouve dans une position géologique très avantageuse. En effet, le grès bigarré y possède une grande puissance et l'anticlinal de Rémich passe par Mondorf (les voûtes sont plus riches en eau que les cuvettes parce qu'elles sont plus fortement fissurées et crevassées). La voûte passant par Mondorf est déchirée par une faille, et c'est dans cette zone faillée que se trouvent les forages des sources Kind et Marie-Adélaïde.

Notons que dans la région de Mondorf, il existe d'autres sources d'eau minérale qui sont également en rapport avec le grès bigarré; ce sont les sources d'Apach, du Stromberg, de Basse-Kontz et de Born. Toutes ces sources ont une minéralisation moins forte.

A) Nature des eaux de Mondorf.

Les eaux minérales de Mondorf sont des eaux d'une minéralisation

élevée, ayant une température au griffon de 24°,4 à la source Kind et de 23°,2 à la source Marie-Adélaïde (27). Les ions dominants sont le sodium et le calcium d'une part, le chlore et le sulfate, d'autre part. La minéralisation des deux sources est très voisine: l'eau de la source Kind contient 15,5 g/litre de sels et l'eau de la source Marie-Adélaïde 15,1 g/litre (Voir tableau n° I). Le débit de la source Kind est de 600 l/minute, celui de la source Adélaïde de 215 l/min.

TABEAU N° I

(Frésenius (1943)

Analyses chimiques des sources Kind et Adélaïde:

1 kilogramme d'eau renferme:

<u>Cations</u>	Source Kind: mg:	Source Adélaïde: mg :
Potassium	113,6	108,7
Sodium	3.417	3.364
Ammonium	4,90	3,74
Calcium	1.674	1.618
Magnésium	123,6	127,4
Fer (Fe^{++})	9,40	5,83
Manganèse (Mn^{++})	0,27	0,23
<u>Anions</u>		
Nitrate	1,12	1,12
Chlore	7.763	7.622
Sulfate	1.118	1.064
Hydrocarbonate	216,8	219,9
Acide métasilicique	18,17	16,43

L'eau minérale de Mondorf se trouble à l'air atmosphérique et un précipité rouge foncé se dépose, formé principalement d'oxydes de fer hydraté et de silice. Ce précipité entraîne une certaine partie des pro-

duits radioactifs.

B) Indications thérapeutiques.

A Mondorf, on traite:

- du point de vue gastro-entérologique
 - les insuffisances fonctionnelles du foie, notamment les séquelles d'hépatites et le "foie colonial";
 - les affections de la vésicule biliaire en raison de l'action cholérétique importante des eaux;
 - certaines affections stomacales, comme la gastrite chronique; des affections intestinales comme la constipation chronique;
- du point de vue nutritionnel
 - la goutte articulaire et viscérale, ainsi que la lithiase rénale;
 - certaines affections diathésiques: la migraine et l'urticaire;
- du point de vue rhumatismal
 - la maladie de Bouillaud dans la période de convalescence, le rhumatisme chronique et en particulier certaines séquelles articulaires.

Le traitement par les eaux minérales de Mondorf est basé sur l'ingestion des eaux à jeun. Le bain thermal fait presque toujours partie du traitement accompagné ou non de massages avec hydrothérapie.

C) Radioactivité des eaux de Mondorf.

a) Les premières études sur la radioactivité des eaux thermales de la source Kind ont été faites en 1906-1908 par E. d'HUART (27). Cet auteur a effectué ses mesures au moyen d'une chambre d'ionisation reliée à un

électroscope.

Ses résultats se résument ainsi (12):

1- La radioactivité de la source Kind est de 10 U. Mache^(x) par litre d'eau, ce qui équivaut à $36,4 \cdot 10^{-10}$ C/litre.

2- Cette radioactivité diminue régulièrement pour se stabiliser entre 0,5 à 0,8 U Mache, c'est-à-dire, $1,82 \cdot 10^{-10}$ à $2,91 \cdot 10^{-10}$ C/l.

3- La radioactivité du gaz capté au griffon a une activité qui augmente pendant les 5 premières heures pour s'affaiblir après 18 heures et disparaître complètement.

4- Le dépôt ocre montre une activité faible au début qui augmente progressivement pour se stabiliser après environ 15 jours.

De ces constatations, d'HUART conclut que l'eau thermale de la source Kind est chargée en gaz radioactif et en sels de radium.

b) En 1933, GUEBEN (37) se servit de la même méthode de dosage que d'HUART pour étudier la radioactivité des eaux thermales à Mondorf-les-Bains.

Il trouva une activité en radon de 3 U. Mache ($10,92 \cdot 10^{-10}$ C) par litre d'eau pour la source Kind et de 7 U. Mache ($25,48 \cdot 10^{-10}$) pour la source Adélaïde, différence qui, selon lui, s'explique uniquement par les modes de sortie différents aux griffons. A cette époque, l'eau de la source Kind jaillissait à l'air libre et abandonnait ainsi une partie de sa radioactivité. Cela n'était pas le cas pour la source Adélaïde.

(x) Unité Mache: Quantité d'émanation qui, à elle seule (sans produits de désintégration) donne un courant de saturation de 1/1000 u. é. st dans la chambre d'ionisation. 1 curie d'émanation (rayons α) donne un courant de saturation de $2,75 \cdot 10^6$ u. é. st. Une U. Mache correspond donc à $3,64 \cdot 10^{-10}$ C.

En fait, d'HUART a mesuré, dans la chambre d'ionisation, les rayons α

GUEBEN constata aussi l'activité résiduelle due à des sels de radium. Il trouva en moyenne $2 \cdot 10^{-10}$ g de radium²²⁶ par litre d'eau.

Les gaz captés à la source avaient une activité de 8.8 U Mache ($32,0 \cdot 10^{-10}$ c) par litre de gaz. (x)

Le dépôt brun-rougeâtre, que les eaux abandonnent aux griffons et dans les réservoirs, montraient une activité de 544 U. Mache ($1980,1 \times 10^{-10}$ c), par kg de dépôt sec, après élimination par chauffage du radon²²².

c) En 1912, RAMSAUER (3) a déterminé la teneur en radium à $1,8 \times 10^{-10}$ g de radium/litre d'eau, et nous verrons que ce résultat est d'une précision remarquable, compte tenu des conditions de travail d'alors. (x)

d) Jurgen AMMON (3) a déterminé en 1959 la teneur en radon et en radium des eaux thermales de Mondorf. Sa méthode consistait dans la mesure du courant continu qui est produit sous l'effet ionisant des radiations par la différence de potentiel aux bornes d'une résistance à forte valeur. Le courant était mesuré à l'aide d'une lampe électromètre et d'un amplificateur à courant continu. (x)

Les valeurs trouvées de $0,5 \times 10^{-10}$ c/litre d'eau pour le radium et de $1,6 \times 10^{-10}$ pour le radon nous paraissent bien faibles, même quand il s'agit de mesures effectuées sur la source la moins active, c'est-à-dire, la source Kind.

(suite) : du Rn²²² et les rayons α de ses descendants immédiats, soit 3 rayons α pour une désintégration α du Rn²²². Il y a donc lieu de diviser les résultats de cet auteur par un facteur de trois.

(x) La radioactivité des deux sources de Mondorf ayant été supposée identique, quelques auteurs omettent d'indiquer le nom de la source analysée.

II.- LA STATION THERMALE DE PLOMBIERES

Située au sud du département des Vosges, à 456 mètres d'altitude, dans la vallée de l'Augronne, Plombières, vieille de 2.000 ans, est considérée comme la doyenne des stations françaises. En effet, ses eaux étaient déjà connues des Celtes avant la conquête de la Gaule.

Les Romains fondèrent la station en réalisant des captages ingénieux et tellement solides qu'ils existent encore en partie aujourd'hui (6).

Une deuxième série de captages fut réalisée sur ordre de Napoléon III par l'ingénieur JUTIER.

Enfin, entre 1924 et 1934, sous l'impulsion du Directeur actuel de la Compagnie Fermière, M. DESCHASEAUX, des travaux importants furent entrepris qui ont mené à la découverte de nouvelles sources, dont le Collecteur Romain.

Les eaux profondes de Plombières sont des eaux granitoïdes qui émergent du socle cristallin (éruptif) et cristallophyllien des Vosges (67). La vallée de Plombières est une vallée de fractures, résultant de bouleversements de l'époque primaire, et les sources minérales émergent par quelques failles du granit. Ces sources du Talweg, émergeant du granit porphyroïde, font partie des sources vosgiennes proprement dites.

A) Nature des eaux de Plombières.

Ce sont des eaux sulfatées sodiques plus souvent chaudes que froides, mais peu minéralisées, d'où le nom "d'oligométallique" qui leur est parfois donné. Ces sources, au nombre d'une trentaine, fournissent

un peu moins d'un million de litres d'eau par 24 heures. Leur thermalité varie entre 13° et 80°. On distingue des eaux hyperthermales entre 40° et 80° et des eaux tempérées dites "savonneuses"^(x) entre 13° et 40° (25).

Comme anions caractéristiques, elles contiennent des quantités non négligeables de silice, ainsi que l'ion sulfate; dans toutes les sources, la teneur en fluor dépasse celle du chlore. On y trouve encore de petites quantités de brome, des traces d'iode, d'arséniates, de phosphates et de nitrates. Le cation dominant est le sodium (Voir tableau I).

Voici les principales sources d'eau minérale de Plombières, utilisées en hydrothérapie:

Robinet Romain
Source Savonneuse
Collecteur Romain
Source des Dames
Source Alliot
Source Castalie (Babel)
Source Yoccope
Source des Capucins
Galerie des Savonneuses.

./.

(x) Le terme local "savonneux" signifie onctueux; l'onctuosité des eaux de Plombières est due en particulier à leur faible minéralisation et à la présence de silice.

- Tableau N° I -

Analyses chimiques de quelques sources caractéristiques (25):

	<u>Collecteur</u> <u>Romain</u>		<u>Robinet</u> <u>Romain</u>		<u>Source des</u> <u>Dames</u>	
	mg. litre	m.é. litre	mg. litre	m.é. litre	mg. litre	m.é. litre
ANIONS						
Alcalinité bicarbonique	91,0	1,49	98,0	1,61	90,0	1,48
Alcalinité vraie	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Carbonates	0,0	-	0,0	-	0,0	-
Sulfates	81,0	1,68	94,0	1,96	64,0	1,34
Chlorures	9	0,25	9	0,25	8,0	0,23
Nitrates	4	0,06	3	0,05	5,7	0,09
Phosphates	0,4	-	0,2	-	0,3	-
Silice ionique	46,5	1,22	45,5	1,20	28,0	0,73
Silice colloïdale	66,0	-	81,6	-	63,0	-
Fluor	8,1	-	11,5	-	7,5	-
CATIONS						
Calcium	8,5	0,42	8,0	0,40	10,0	0,50
Magnésium	0,5	0,05	0,7	0,06	1,0	0,08
Sodium	92,0	4,00	102,5	4,46	72,5	3,15
Potassium	6,5	0,17	7,5	0,19	5,5	0,14
Fer	0,07	-	0,07	-	0,04	-
pH	7,45		7,68		7,38	

B) Indications thérapeutiques

Les eaux de Plombières sont réputées pour leur action sédative sur le système neuro-végétatif. Cette action sédative est puissamment aidée par le climat de demi-altitude de la station et des magnifiques forêts vosgiennes qui l'entourent.

Cette propriété résume au fond les indications de la cure thermale.

On y traite surtout des colopathies, certaines formes de rhumatisme chronique, des affections circulatoires, endocriniennes et gynécologiques.

Une étude physiologique de la cure de Plombières sur la motricité intestinale par SANTENOISE, MERKLEN, FRANCK, GRANDPIERRE et VIDACOVITCH (77) a montré l'action essentiellement régulatrice sur la motricité intestinale, capable de corriger les diverses perturbations fonctionnelles génératrices d'entéropathies.

Le bain tiède est à la base du traitement, normalement accompagné de douches sous-marines, d'applications chaudes et de massage. Sa durée varie entre 15 et 20 minutes.

Ces bains alternent souvent avec des applications de vapeur thermique (étuves), soit générales (grands algiques abdominaux) soit locales, en cas de rhumatisme localisé.

Il existe également des installations spéciales qui permettent l'inhalation des gaz radioactifs des eaux.

Les lavages intestinaux et le goutte à goutte intrarectal sont appliqués dans quelques cas bien précis.

La cure de boisson accompagne le traitement dans les affections intestinales et rhumatismales.

C) Radioactivité des eaux de Plombières.

La radioactivité des eaux de Plombières a fait l'objet de quelques études qui ont porté essentiellement sur le radon 222.

En 1935, DELABY, CHARONNAT et JANOT ont dosé le radon des eaux de

Plombières à l'aide d'une chambre d'ionisation reliée à un électroscope.
(25,26).

Voici quelques-uns de leurs résultats:

Collecteur Romain.....	8,7 à 10,3 m ¹ c/litre d'eau		
Source des Dames	11,4 à 13,8 m ¹ c/	"	"
Source Savonneuse	14,7 à 17	"	"
Source Alliot	13,8	"	"
Robinet Romain	8,8 à 9,5	"	"
Source des Capucins	13,5	"	"

o

o o

- CHAPITRE III -

DOSAGE DE L'URANIUM NATUREL

I.- Propriétés de l'uranium naturel:

L'uranium naturel est un mélange de 3 isotopes, principalement de l'U 238 mélangé à de faibles quantités d'U 235 et d'U 234. (Voir tableau I).

- TABLEAU N° I -

Nuclide	Abondance isotopique naturelle	Période	Mode de désint.	Energie en Mev.
U 238	99,274 %	$4,51 \times 10^9$ années	$\alpha + \gamma$	(α : 4,18 (α : 0,045(22%)
U 235	0,72 %	$7,0 \times 10^8$ années	$\alpha + \gamma$	(α : 4,58/4,47/4,40 : 4,20 (γ : 0,386 etc..
U 234	0,006 %	$2,5 \times 10^5$ années	$\alpha + \gamma$	(α : 4,763 (γ : 0,118 etc..

L'uranium 238 est le chef de file de la famille de l'uranium, et parmi ses descendants se trouve l'U 234. Ces deux isotopes sont en équilibre radioactif séculaire, c'est-à-dire, qu'ils ont une activité égale dans tous les minéraux non perturbés d'âge moyen ou ancien.

(Voir tableau 2).

L'uranium 235 est le premier isotope de la série de l'actinium. Néanmoins, dans l'uranium naturel la proportion de l' U^{235} et de l' U^{238} est constante: $\frac{U^{235}}{U^{238}} = 0,047 \pm 0,001$ (10). (Voir tableau 2).

- TABLEAU 2 -

Nombre de désintégrations α par minute provenant de l' U^{238} , U^{234} et U^{235} par mg d'uranium naturel.

Isotopes	Désintégr. α par min. et par mg. d' U^{nat} .
U^{238}	737,4 $\pm$ 1,6
U^{234}	737,4 $\pm$ 1,6
U^{235}	27,2 $\pm$ 3,5
U^{nat}	1.502 $\pm$ 1,5

Chimiquement, l'uranium fait partie du groupe des actinides dans la classification périodique des éléments. Il présente 5 degrés d'oxydation traduits par les valences 2, 3, 4, 5, 6. Les sels bi-tri-tétra-pentavalents s'oxydent en solution aqueuse en sels hexavalents. Il est généralement admis que la valence 6 est représentée par des sels dits d'uranyle contenant le cation bivalent UO_2^{++} . Les sels d'uranyle sont fluorescents à l'état solide et en solution. Cette fluorescence est exaltée par les fluorures alcalins.

II.- Dosage de l'uranium naturel.

La détermination de l'uranium naturel dans les eaux minérales exige une méthode de dosage très sensible car la teneur des eaux naturelles en uranium est généralement inférieure à 1 μ g/litre (48,49).

Parmi les nombreuses méthodes de dosage proposées, celle qui offre le plus d'intérêt repose sur la fluorescence de l'U dans du fluorure de sodium fondu.

Cette méthode fluorimétrique comporte normalement deux étapes distinctes:

A) Séparation de l'uranium des impuretés qui interfèrent dans le phénomène de fluorescence.

B) Mesure de la fluorescence proprement dite.

A) Isolement de l'uranium:

De nombreuses substances présentent une action extinctrice sur la fluorescence de l'uranium (73, 78).

a - les oxydes métalliques colorés, en particulier les oxydes du fer - cobalt - nickel - manganèse - chrome - césium - vanadium.

b - Les métaux à oxydes non colorés ne gênent pas de façon notable (calcium - magnésium - aluminium - silicium).

c - les éléments niobium - néodyme - erbium - tantale - titane - zirconium - cadmium - platine peuvent donner une faible fluorescence parasite ou provoquer une inhibition plus ou moins importante de la fluorescence.

Un certain nombre d'auteurs, dans le but d'éviter une sépara-

tion chimique des ions gênants, ont procédé de la façon suivante (80):

a) dilution de l'échantillon par de l'eau distillée. Cette méthode est peu adéquate en raison des faibles concentrations de l'uranium dans la plupart des échantillons et de la limite de sensibilité du fluorimètre.

b) charger l'étalon d'uranium des mêmes sels que ceux que contient l'échantillon analysé.

Cette méthode risque de fournir des résultats erronés.

En effet, outre le phénomène de "quenching", il a été signalé par JACOBS (44) que certaines impuretés peuvent entraîner un déplacement de la longueur d'onde de la fluorescence de l'uranium et, de ce fait, fausser les mesures.

D'autres impuretés, constituées par des substances facilement réductibles, comme le plomb et l'arsenic, sont susceptibles de tacher les nacelles en platine utilisées pour la fusion.

Les nacelles tachées par ces substances donnent des erreurs de lecture parce que la fluorescence sera différemment réfléchié suivant l'importance des taches à la surface des nacelles de platine.

Ces considérations démontrent qu'il est préférable de séparer l'uranium naturel des impuretés avant de procéder au dosage fluorimétrique.

1) Séparation chromatographique: (36, 71).

Cette technique consiste en une concentration de l'échantillon d'eau, par évaporation, sur du papier chromatographique, suivie d'une séparation chromatographique ascendante.

On introduit l'extrémité d'une bande de papier chromatographique (Whatman, N° I) dans un godet de 10 à 20 ml, contenant l'eau à analyser. On maintient le papier en sa partie supérieure par une pince.

L'eau monte par capillarité. On place au niveau du bord supérieur du godet un tube à infra-rouge de façon à faire évaporer l'eau sur le papier.

On humidifie la partie du papier qui contient les sels de l'eau à analyser, par une solution nitrique de nitrate ferrique (qui joue le rôle de relargant). Après séchage du papier, on plonge l'extrémité inférieure du papier dans un godet renfermant du tributylphosphate et du white spirit (1 + 1). L'uranium est entraîné au front de la phase organique. On découpe la partie frontale du papier imprégné sur une longueur de 1 cm. On introduit ce morceau de papier dans une nacelle en platine, et on minéralise le papier complètement. On effectue la mesure de l'échantillon d'uranium par fluorimétrie.

Cette méthode est extrêmement délicate et nécessite de nombreuses manipulations; ce qui nous a incité à utiliser une autre technique. Nous avons essayé une méthode d'extraction par solvant organique (80).

2) Séparation par extraction organique:

Cette méthode est connue depuis l'observation de PELIGOT en 1842. Ce dernier utilisait de l'éther éthylique.

La technique originale consistait à agiter dans une ampoule à décantation la phase organique avec la phase aqueuse. Elle est

remplacée avantageusement par un appareil à extraction continue.

En raison du coefficient de partage relativement bas de l'uranium dans l'éther, on a cherché des solvants à coefficients de partage plus favorables, comme le méthylisobutylcétone, le pentaéther, le tributylphosphate, l'éthylacétate.

Le pentaéther est le moins satisfaisant car il a tendance à former des émulsions avec la phase aqueuse.

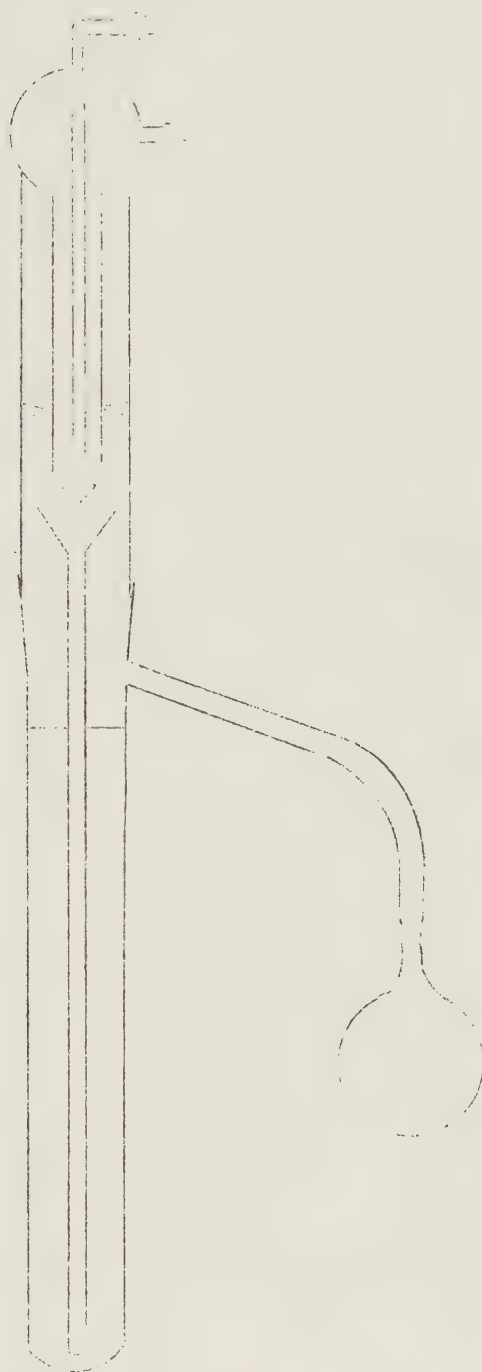
Le tributylphosphate (T.B.P.), bien qu'il ait un coefficient de partage très avantageux, a des désavantages sérieux. On est obligé de faire passer l'uranium, extrait par le T.B.P., en phase aqueuse avant de le doser. On ne peut pas charger directement les nacelles en platine de tributylphosphate par suite des phénomènes de carbonisation qui se produisent, lorsqu'on fait évaporer le T.B.P.

Notre choix du solvant organique s'est porté sur l'acétate d'éthyle (II, 19) (point d'ébullition relativement bas: 77,1° et densité plus faible que celle de l'eau). Il peut être utilisé avantageusement dans l'extracteur continu (figure I) décrit par le Chemical Services Department de l'United Kingdom Energy Authority. (84).

La solubilité de l'acétate d'éthyle est influencée par la concentration de l'acide nitrique dans la phase aqueuse. Lorsque cette concentration se situe entre 3 et 6%, le changement de volume des phases est négligeable (80).

A côté de l'uranium, de petites quantités de vanadium, de molybdène, de platine ainsi que des quantités appréciables de

- FIGURE I. -



Appareil à extraction continue.

thorium et de zirconium sont extraites par l'acétate d'éthyle. Mais pour ce qui est des eaux, nous verrons que ces impuretés n'ont pas d'influence sur les dosages fluorimétriques de l'uranium parce qu'ils n'existent dans les eaux qu'à l'état de traces. D'ailleurs le thorium et le zirconium ne diminuent pas sensiblement la fluorescence de l'uranium (80). La présence de faibles quantités de phosphate de sodium réduit considérablement l'extraction de thorium sans affecter celle de l'uranium (80).

Mode opératoire:

- Partir d'une quantité de 100 à 1.000 ml d'eau additionnée de 2 ml de NO_3H ($d = 1,4$) et la concentrer jusqu'à 20 ml, sous un épiphradiateur ou dans une étuve.

- L'eau concentrée est introduite quantitativement dans le tube de 60 ml de l'appareil (figure I). L'eau de lavage (10 ml) est ajoutée.

- Ajouter 20 ml d'une solution de nitrate d'aluminium à 100%⁽¹⁾ (qui a le rôle de relargant) au liquide concentré.

- Introduire 35 ml d'acétate d'éthyle redistillé dans le ballon de l'appareil.

- Après avoir mis en marche la réfrigération, chauffer le ballon par un chauffe-ballon. Une ébullition moyenne est entretenue

(1) En raison de la grande difficulté de se procurer du nitrate d'aluminium exempt d'U, nous utilisons du nitrate d'Al "pur" dont nous éliminons l'U par extraction à l'acétate d'éthyle. Nous introduisons dans une ampoule à décantation de 1 l., 800 ml d'une solution à 100% de nitrate d'Al, contenant 4% de NO_3H ($d = 1,40$). Nous extrayons l'U par quatre extractions successives au moyen de quatre portions de 25 ml d'acétate d'éthyle distillé.

pendant 4 heures. L'acétate d'éthyle vaporisé se condensera sur le réfrigérant, et les gouttes de liquide organique vont tomber dans l'entonnoir intérieur. Elles sortent à la base de l'entonnoir, remontent à travers le liquide aqueux jusqu'à la surface et reviennent dans le ballon.

L'extraction finie, l'uranium est contenu intégralement dans la phase organique du ballon.

- Rejeter la phase aqueuse et faire évaporer doucement l'acétate d'éthyle jusqu'à environ 1 à 2 ml.

- Déterminer le poids exact du liquide extrait par pesée du ballon taré et procéder au dosage fluorimétrique proprement dit.

- L'étalon d'uranium est obtenu à partir de UO_2 nucléairement pur dissout dans NO_3H à 4 % (I).

- Préparer une gamme d'étalons de 1 à 10 microgrammes d'U/ml. Introduire 1 ml de la solution étalonée, supposée du même ordre de grandeur que l'échantillon, dans l'extracteur continu. Ajouter 29 ml. d'acide nitrique à 4% et 20 ml. de la solution de nitrate d'aluminium. L'extraction de l'étalon par l'acétate d'éthyle est faite dans les conditions identiques à celles de l'échantillon.

Un essai à blanc est traité de la même façon que l'échantillon et l'étalon.

Comme dans la pratique, nous disposons d'une batterie de 6 extracteurs automatiques, une série de mesures nous permettra de faire l'analyse quantitative en uranium de 4 échantillons d'eau.

(I) Nous avons utilisé de l' UO_2 provenant de la première pile française Zoé et nous voulons remercier Monsieur BONNET-MAURY qui nous l'a procuré.

B) Dosage fluorimétrique:

I - Principe: des traces de sels d'uranyle intimement mélangées avec du fluorure de sodium ou un mélange de fluorure de sodium et de carbonate de sodium anhydre donnent, après fusion et en lumière ultraviolette, une fluorescence jaune-verte d'une longueur d'onde située entre 4.700 et 6.000 Å°.

L'intensité de cette fluorescence varie linéairement avec la concentration en uranium. (Voir courbe d'étalonnage, figure 2).

La quantité d'uranium d'un échantillon est déterminée à partir d'un étalon et d'un essai à blanc préparés et mesurés dans les mêmes conditions que l'échantillon.

2 - Propriétés des flux (80)

Comme flux, on peut utiliser le fluorure de sodium ou le fluorure de sodium mélangé au carbonate de sodium ou au carbonate de potassium.

L'avantage des flux carbonate-fluorure réside dans la température moins élevée nécessaire à la fusion. Les coupelles en platine sont ainsi moins attaquées, et le risque d'extinction de la fluorescence par le platine dissout est plus faible.

Quant au flux double, il présente des désavantages. Il est hygroscopique à l'état fondu, et la fixation d'humidité est accompagnée d'une fluorescence apparente. Des lectures valables au fluorimètre sont difficiles à obtenir si on ne prend pas soin de conserver les échantillons dans une atmosphère sèche (dessicateur).

La sensibilité du flux double est moins grande que celle du

Figure 2.

COURBE D'ETALONNAGE DE L'URANIUM NATUREL

divisions enregistrées
à fluorimètre.

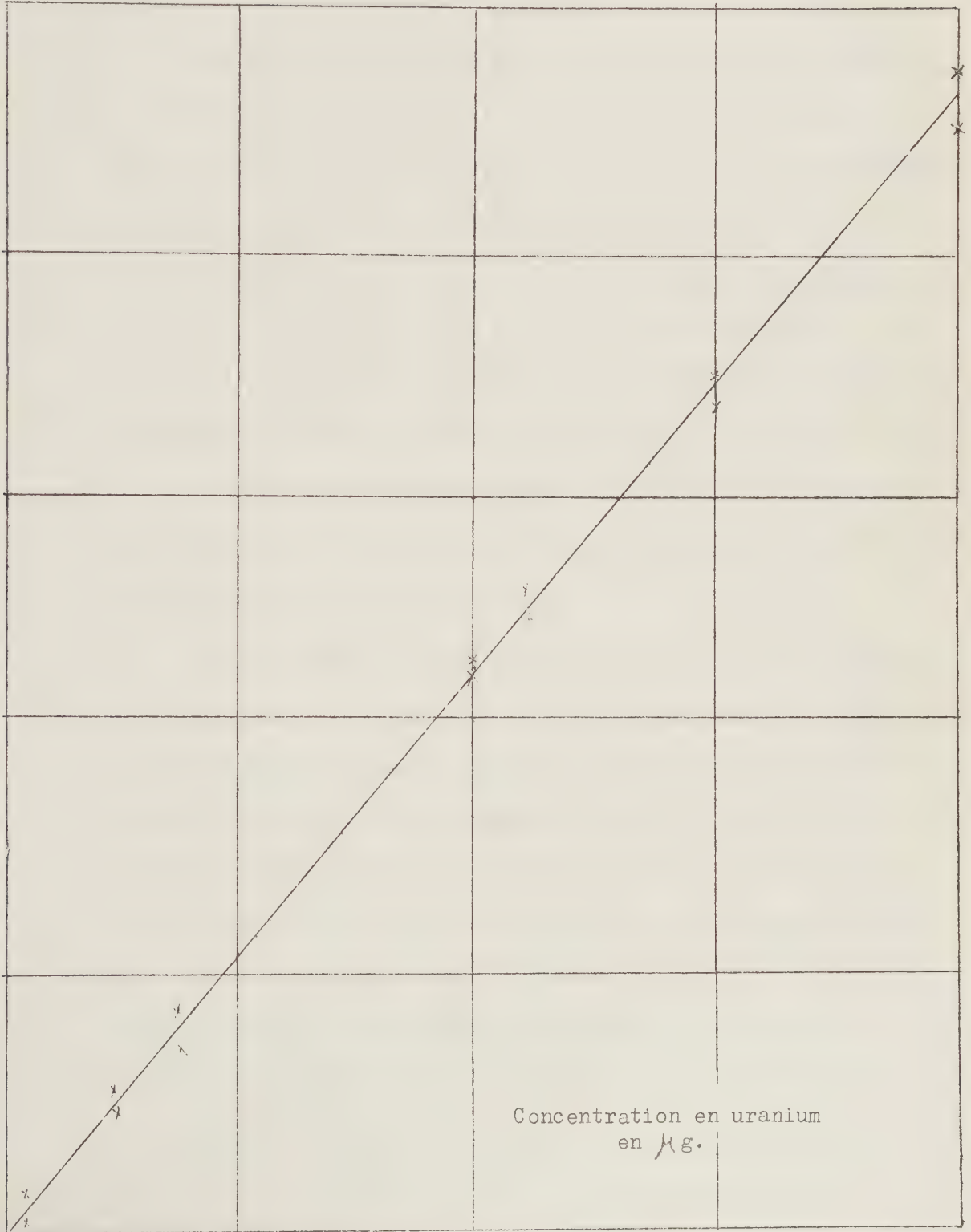
0000

0000

0000

0000

0000



010,2 1 2

5

10

flux simple parce que le flux simple permet une réflexion plus importante de la lumière incidente.

D'autre part, la fluorescence de l'essai à blanc est plus élevée pour les flux doubles.

Nous nous procurons les pastilles de flux dans le commerce; la préparation des pastilles au laboratoire donne des résultats médiocres en raison de la difficulté d'obtenir un mélange homogène.

Pour éviter la formation de bulles dans le flux fondu, on doit le soumettre à un système d'agitation. Un agitateur mécanique a été décrit (78). Dans notre cas, les vibrations du moteur asynchrone actionnant la grille tournante de notre système de chauffage (description en annexe 3) éliminent la majeure partie des bulles.

Afin d'obtenir des intensités de fluorescence susceptibles d'être comparées, il importe que la température et le temps de chauffage du flux soient identiques.

Certains auteurs exécutent les fusions au four électrique. Or, comme STEELE et TAVERNER (80), nous avons constaté que le flux fondu au four électrique est légèrement coloré. Les deux auteurs expliquent ce fait par une dissolution de platine causée par l'excès d'oxygène présent au cours de la fusion dans le four électrique. De cette coloration résulte une fluorescence moins élevée qui est due à l'extinction par le platine dissout. Cette dissolution du platine est négligeable lors du chauffage par la flamme de gaz, l'oxygène étant moins abondant autour des coupelles de platine.

Grâce à la platine tournante de notre système de chauffage, nous réalisons un chauffage uniforme de toutes les nacelles en

platine, même en utilisant le gaz de ville.

3 - Mode opératoire:

a) Matériel et réactifs:

- fluorimètre (description en annexe 2)
- épiradiateur
- nacelles en platine de 0,1 ml
- système de chauffage permettant la fusion du flux (description en annexe 3)
- pastilles de flux composées de 20 mg de fluorure de sodium et de 180 mg de carbonate de sodium anhydre

b) Technique :

A l'aide d'une micropipette, on dépose dans 4 nacelles 0,1 ml^(x) de l'extrait à l'acétate d'éthyle.

La même opération est recommencée avec la solution étalon d'uranium et avec un essai à blanc, soit 12 nacelles en tout par détermination.

L'évaporation de l'acétate d'éthyle se fait au moyen de l'épiradiateur.

Les nacelles sont placées sur la platine du système de chauffage et chargées de pastilles de flux, à l'aide d'une pince en nickel.

Le chauffage aux becs Mecker est effectué pendant 10 minutes exactement.

(x) Il serait plus exact de peser les prises d'échantillons (0,1 g) que de les mesurer par une micropipette. Mais nous avons vérifié que les solutions extraites d'acétate d'éthyle ont des densités très voisines entre elles et que l'erreur introduite, par la manière dont nous procédons, est négligeable.

Après la fusion, laisser refroidir pendant 10 minutes et effectuer la lecture au fluorimètre. Noter pour chaque mesure le nombre de divisions arbitraires indiquées par le galvanomètre de l'appareil.

Lavage des coupelles en platine (I9):

Le plus grand soin doit être apporté au nettoyage des coupelles. Avant chaque usage:

- faire 2 ébullitions dans l'acide nitrique 6 N;
- faire 1 ébullition dans l'acide chlorhydrique 6 N;
- laver abondamment à l'eau distillée après chaque ébullition;
- faire une fusion avec du sulfate acide de potassium pour complexer l'uranium adhérent à la surface du platine;
- contrôler les nacelles au fluorimètre (après la fusion d'une pastille de flux).

c) Calcul et expression des résultats:

On dispose, pour le calcul, de la teneur en uranium des 3 séries de résultats fournis par l'essai à blanc, l'étalon et l'échantillon.

On fait la moyenne arithmétique dans chaque série de résultats.

Soit B la lecture moyenne du blanc par gr de l'extrait à l'acétate d'éthyle,

U " " de l'étalon par gr de l'extrait à l'acétate d'éthyle,

X " " de l'échantillon par gr de l'extrait à l'acétate d'éthyle,

E " " de la quantité d'U servant d'étalon, exprimée en μ g,

V la prise d'échantillon en ml ,

C concentration en U en μ g/litre:

$$C = \frac{X - B}{U - B} \times \frac{1000 \times E}{V}$$

IV - Contrôle de la méthode:

Nous avons vérifié les points suivants:

- A) durée de l'extraction pour obtenir un rendement voisin de 100 %
- B) rôle des impuretés
- C) sensibilité de la méthode.

A) Durée de l'extraction pour obtenir un rendement voisin de 100 %.

Nous avons vérifié ce point par l'essai qui consistait à introduire une certaine quantité d'uranium dans l'extracteur et de procéder à l'extraction de 2 en 2 heures. Après chaque période de 2 heures, l'acétate d'éthyle a été analysé par fluorimétrie.

- TABLEAU N° 3 -

1ère extraction (2h)	2ème extraction (2h)	3° extraction (2h)	Essai à blanc
4185 divisions ^(x)	370 divisions	36 divisions	21 divisions
4100	390	34	18
4125	390	32	23
4045	440	34	19
4048	300	34	21
4097	360	30	24
Moyenne: 4.100	Moyenne: 375	Moyenne: 33	Moyenne: 21

Il ressort du Tableau 3, qu'après 4 heures d'extraction, l'uranium est extrait à un taux supérieur à 99,5 %.

(x) La concentration de l'uranium est exprimée par le nombre de divisions lues au fluorimètre.

B) Rôle des impuretés:

Nous avons vu qu'un certain nombre d'éléments (Fe, Zr, Th, etc...) agissent sur la fluorescence de l'uranium.

Il était donc nécessaire de vérifier que ces impuretés, aux taux auxquels elles peuvent se rencontrer dans les eaux, n'influencent pas sensiblement les mesures de fluorescence.

Dans ce but nous avons procédé à l'expérience suivante:

A une série d'étalons d'uranium ($1 \mu\text{g}$), nous avons ajouté séparément:

1 mg de Zr ^{IV}

30 μg de Th ^{IV}

10 mg de Fe ^{III}

200 mg de SiO_2 (sous forme de silicate de soude).

Chacun de ces étalons a été extrait à l'acétate d'éthyle, puis mesuré au fluorimètre.

Les résultats sont exposés dans le tableau n° 4:

TABLEAU N° 4

Etalon d'U. nat. divisions par $0,1 \mu\text{g}$		Etalon d'U + 1 mg de Zr ^{IV}	Etalon d'U + 30 μg de Th ^{IV}	Etalon d'U + 10 mg de Fe ^{III}	Etalon d'U + 200 mg de SiO_2 (sous forme de silicate de soude)
407	410	397	392	403	402
396	415	417	404	394	420
397	410	407	423	402	410
402	417	402	389	398	397
400,5	413	406	402	399	407

On voit que la présence de ces éléments, aux concentrations de

l'expérience, n'a pas eu d'extinction sensible sur la fluorescence de l'uranium.

C) Précision de la méthode de dosage de l'uranium.

Pour connaître la précision de notre méthode de dosage, nous avons fait toute une série de mesures d'étalons identiques d'uranium (1 μ g d'U) par prise d'échantillon. L'erreur standard, σ est égale à (24):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

X = nombre de divisions lues au fluorimètre,

$\bar{X}$ = moyenne arithmétique de tous les résultats obtenus

N = nombre de mesures effectuées.

X	$\bar{X}$	X - $\bar{X}$	(X - $\bar{X}$) ²
477,7	473,5	4,2	17,64
485,4	473,5	11,9	141,61
486,2	:	12,7	161,29
458,6	:	-14,9	222,01
461,0	:	-12,5	156,25
448,4	:	-25,1	630,01
476,6	:	3,1	9,61
459,7	:	-13,8	190,44
494,4	:	-20,9	436,81
484,5	:	11	121,00
461,9	:	-11,6	134,56
471,0	:	- 2,5	6,25
502,3	:	28,8	829,44

$$\sum (X - \bar{X})^2 = 3056,92$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{N - 1}} = \frac{55,3}{3,5} = 15,8$$

$$\begin{aligned}\text{donc erreur } 95\% &= 2,16^{(x)} \times \sigma = 2,16 \times 15,8 = \pm 34,1 \\ \text{erreur relative } 95\% &= \frac{34,1 \times 100}{473,5} = \pm 7\%\end{aligned}$$

Pour des teneurs moyennes en uranium la précision de la méthode est de l'ordre de 90 à 95%.

Par contre, pour des échantillons à teneur inférieure à 0,1 μ g, la précision de la mesure devient moins satisfaisante. En effet, pour ces faibles quantités d'uranium, l'interférence de traces d'ions étrangers extraits par l'acétate d'éthyle devient non négligeable. L'extinction de la fluorescence peut alors atteindre jusqu'à 15 à 20 %. Il y a donc intérêt, dans ces cas-là, à concentrer au préalable l'échantillon à analyser.

./..

(x) La valeur 2,16 est liée aux propriétés de la distribution "t" de Student. Cette distribution vaut dans les cas, où le nombre des mesures est inférieur à 30.

IV.- Résultats obtenus pour les eaux de Mondorf et de Plombières.

Le détail des résultats obtenus est exposé dans les tableaux suivants.

On peut en tirer les conclusions suivantes:

a) Eaux de Mondorf.

Ces eaux contiennent des quantités relativement faibles d' $U^{nat.}$, bien que ces valeurs soient légèrement supérieures à celles d'une eau potable courante.

Les eaux de la source Adélaïde contiennent environ 3 fois plus d' $U^{nat.}$ que la source Kind.

b) Eaux de Plombières.

Les eaux de Plombières contiennent dans l'ensemble des quantités très faibles d'uranium. Cependant, à l'exception du Robinet Romain, les eaux chaudes, c'est-à-dire, la Galerie des Savonneuses, le Collecteur Romain, la Source des Dames, la Source Savonneuse et la Source des Capucins, contiennent des teneurs en $U^{nat.}$ plus élevées que les eaux froides (Source Yoccope, Source Castalie, Source Alliot).

A) Teneur en uranium naturel des eaux de Mondorf-les-Bains.

Nom de la Source	Prise d'essai en ml.	Poids de l'a- cétate d'éthyle en g.	divisions lues au fluorimèt.	Moyenne des divisions lues	Divisions lues par l'essai à blanc	Divisions net- tes par g. d'acétate.	Résultat en mg/litre
Source Marie-Adélaïde	35	1,7076	102	99	22	131,48	7,93
			98				
			98				
			98				
	30	3,3296	62	63	21	136,51	9,60
			66				
			60				
			64				
	30	2,0566	84	83	21	127,51	8,97
			84				
Source Kind	35	1,3686	84		22	48,58	2,93
			80				
			56	57,5			
			60				
			56				
			58				
	30	2,8114	36	37	21	44,98	3,16
			41				
			37				
			34				
Dépôt ocre, Marie- Adélaïde	0,1 g	4,5102	78	78,5	21	259,33	5,47
			80				
			78				
			80				
			78				
	0,1 g	1,805	182	187	21	299,63	6,32
			196				
			186				
			184				
			98				
Dépôt ocre, Kind	0,1 g	4,587	98	93,3	21	331,64	7,04
			92				
			90				
	0,1 g	2,7688	196	188,5	21	463,77	9,79
			184				
			184				

B) Teneur en uranium naturel des eaux de Plombières.

Nom de la Source	Prise d'essai en ml.	Poids de l'acétate d'éthyle en g.	Division lues au fluorimètre	Moyenne des divisions lues	Divisions lues pr l'essai à blanc	Divisions netes par g. d'acétate	Résultat en Mg/litre
Galeries des Savonneuses	I.000	3,496	620 690 610	640	22	I.947,3	4,11
	I.000	2,0620	980 950 950	960	22	I.979,5	4,18
	I.000	4,0978	50 47 50 50	49	22	II4,73	0,24
	I.000	3,4590	52 50 56	52,5	22	IO5,49	0,23
	I.000	3,737	63 67 74 69	56	22	II1,9	0,36
Robinet Romain							
-							
42							
-							
	800	4,3724	48 52 50	50	21	II4,19	0,38
Source Castalie (Babel)	I.000	2,323	66 60 62	63	22	95,2	0,20
	I.000	2,0496	70 62 68	66,6	21	93,4	0,19
	I.000	2,0892	330 360 355	348	22	651,8	I,37
	I.000	I,919	380 390 400	389	25	698,5	I,47
	I.000						
Collecteur Romain I							

Suite: Uranium naturel des Eaux de Plombière.

Nom de la Source	Prise d'essai en ml.	Poids de l'acétate d'éthyle en g.	Divisions lues au fluorimètre.	Moyenne des divisions	Divisions lues pr l'essai à blanc	Divisions net- tes par g. d'acétate	Résultat en g/litre
Source des Dames	I.000	3,9906	380 385 430 400	398,7	22	I,447,6	3,05
	950	2,5318	620 660 650 580	627,5	22	I.500,0	3,33
Source Alliot	I.000	I,863	180 176 172 184	178	21	292,49	0,61
	I.000	I,1508	244 218 222	228	21	238,21	0,55
Source des Capucins	I.000	2,655	490 510 515 500	504	30	I.258,4	2,65
	I.000	2,386	540 530 535 545	537	23	I.226,4	2,59
Source Savonneuse	500	2,5534	340 350 340 370	350	21	840	3,54
	I.000	2,909	560 540 570 555	556	23	I.550,5	3,27

- CHAPITRE IV -

DOSAGE DU THORIUM NATUREL

I - PRINCIPALES PROPRIETES RADIOPHYSIQUES ET CHIMIQUES DU THORIUM.

A) Propriétés radiophysiques.

Dans la nature, il existe un certain nombre d'isotopes radioactifs du thorium:

	Isotope	Période	Mode de désintégration	Energie en Mev
famille du thorium	(Th 232	$1,39 \times 10^{10} \text{ a.}$	$\alpha + \gamma$	(α : 3,98
	(Th 228	1,9 a.	$\alpha + \gamma$	(γ : 0,055 (24 %)
	(			(α : 5,423 (72 %)
	(			(γ : 5,338 (28 %)
famille de l'uranium	(Th 234	24,1 j.	$\beta + \gamma$	(γ : 0,0843 (28 %)
	(			(β : 0,205 (80 %)
	(			(γ : 0,111 (20 %)
	(Th 230	$8 \times 10^4 \text{ a.}$	$\alpha + \gamma$	(γ : 0,093 (20 %)
famille de l'actinium	(			(α : 4,682 (75 %)
	(			(γ : 4,613 (25 %)
	(			(λ : 0,068 (25 %)
	(Th 231	25,6 h.	$\beta + \gamma$	(β : 0,302 (44 %)
	(			(γ : 0,216 (11 %)
	(			(γ : 0,094 (45 %)
	(			(γ : 0,230 + 0,208 + 0,167, etc..
	(Th 227	18,6 j.	$\alpha + \gamma$	(α : 6,030 (19 %)
				(γ : 6,001 (5 %)
				(γ : 5,972 (21 %)
				(γ : 5,952 (13 %), etc..
				(γ : 0,240 + 0,208 + 0,129, etc..

Le thorium naturel est essentiellement constitué par le Th^{232} . Mais, même dans le thorium naturel fraîchement préparé, le Th^{232} est en équilibre radioactif avec le Th^{228} . Donc, dans un échantillon de thorium naturel il y a toujours au moins deux désintégrations α pour une désintégration α provenant du Th^{232} .

Après avoir isolé chimiquement le thorium naturel, l'activité spécifique en α en β et en γ varie avec le temps par suite de la formation de ses descendants. A l'équilibre qui est atteint à environ 33 ans, pour chaque désintégration α provenant du Th^{232} , il y a émission de six particules α et de quatre particules β . A l'équilibre, l'activité spécifique du thorium en radiations α est de $0,22 \cdot 10^{-12} \text{C}$ par μg , soit 0,5 désintégration par minute et par μg (10).

Mais il faut remarquer que l'équilibre entre le Th^{232} et tous ses descendants ne peut s'établir qu'en vase clos, de façon à ce que le gaz thoron ne puisse s'échapper.

Vouloir interpréter un résultat concernant une mesure en radiations α d'un échantillon de thorium, isolé par voie chimique, et l'exprimer en curies de thorium naturel, est un problème extrêmement difficile et entaché d'erreurs (Voir Annexe I, point 4).

En fait, sur le plan biologique et médical, la seule méthode valable serait de doser séparément chaque isotope à période longue du thorium. Mais ces mesures en spectrométrie α ne sont possibles qu'avec une chambre d'ionisation à grille de grande dimension. Il n'en existe actuellement qu'un nombre très limité. Une telle chambre est en construction, mais elle ne sera à notre disposition que dans quelques mois.

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes contenté de la détermination chimique du thorium ^{232}Th . A partir de ce résultat, nous pou-

vons calculer l'activité de notre échantillon en Th^{232} et en Th^{228} . (Dans un échantillon de thorium naturel l'activité en Th^{232} est égale à celle du Th^{228}).

Mais par cette méthode chimique, nous ne connaissons ni l'activité du Th^{234} et du Th^{230} , membres de la famille de l'uranium, ni celle du Th^{231} et du Th^{227} , membres de la famille de l'actinium, corps qui, au point de vue masse, sont négligeables dans un échantillon de thorium naturel.

B) Propriétés chimiques du thorium (43).

L'ion thorium est un cation tétravalent, très électropositif. Il est le siège d'interactions importantes avec l'eau et avec de nombreux anions. Nombre de sels de thorium sont solubles en milieu aqueux, tel le nitrate, le sulfate, le chlorure et le perchlorate.

A côté des sels solubles, le thorium forme un nombre considérable de composés insolubles dans l'eau, comme l'hydroxyde, le fluorure, l'iodate, le phosphate, le peroxyde de thorium etc.. La formation de ces corps insolubles est utilisée dans certaines méthodes de séparation du thorium.

Des traces de thorium coprécipitent quantitativement, mais non spécifiquement, avec un certain nombre de composés insolubles, comme par exemple le fluorure de lanthane et de zirconium, l'hydroxyde de lanthane, de fer et de zirconium (5, 43).

Le Th^{4+} a une forte tendance à former des ions complexes avec des anions organiques ou inorganiques présents en solution (50). Il forme en particulier un complexe nitrique chargé négativement dans des solutions d'acide nitrique à une concentration supérieure

à 3 mols, complexe qui a une grande importance en radiochimie.

Le thorium peut également former des complexes chélatés qui sont utilisés du point de vue analytique. Ces complexes sont en effet facilement extraits de solutions aqueuses par des solvants organiques. En exemple, nous indiquerons le complexe formé avec le cupferron (43), le thénoyltrifluoroacétone (38) et l'acétylacétone (23, 43).

Indépendamment de l'extraction des complexes, certains solvants organiques, comme le pentaéther, le méthylisobutylcétone, le mésityloxyde, les butylphosphates, sont capables d'extraire dans certaines conditions le thorium en le séparant de la plupart des impuretés qui l'accompagnent (43, 81).

En ce qui concerne le comportement du Th^{4+} vis-à-vis des résines échangeuses d'ion, les ions de thorium sont plus fortement adsorbés sur des résines cationiques que la plupart des autres ions. Au moyen de différentes solutions d'acides minéraux ou organiques on arrive à séparer le thorium fixé sur la résine de la plupart des ions qui l'accompagnent (17, 28, 43).

L'utilisation des résines anioniques, pour séparer le thorium, est fondée sur la découverte relativement récente que le thorium forme un complexe nitrique anionique en milieu nitrique concentré, avec un maximum d'adsorption dans un milieu 7 N NO_3H (21, 22).

II - Méthode de dosage du Th^{232} .

A) Principe de la méthode de dosage:

Séparation du thorium naturel par coprécipitation au fluorure

de lanthane suivie d'une extraction au T.T.A.^(I) (thénoyltrifluoroacétone) et dosage colorimétrique après complexation du thorium avec le thorin.

Nous avons vérifié d'autres méthodes qui se sont révélées infiniment moins précises (voir annexe n°4).

I) Extraction au T.T.A.

L'extraction du Th^{232} au moyen de T.T.A. en solution benzénique, dans des conditions bien déterminées (38, 43, 65, 66, 70), est plus sélective que celle obtenue avec la plupart des autres agents complexants, comme par exemple le mésityloxyde, le cupferron, l'acétylacétone etc...

En effet, même les corps les plus difficilement séparables du thorium, comme les terres rares, l'uranium et le zirconium, qui interfèrent dans le dosage colorimétrique du thorium au moyen de thorin, peuvent être séparés au moyen de T.T.A. à raison de 90% à 98% pour l'uranium et de près de 100 % pour le zirconium et les terres rares (38).

Afin d'éliminer l'uranium complètement et de concentrer le thorium (ce dernier n'existe qu'à l'état de très faibles traces dans beaucoup d'eaux minérales, et il faut pour cette raison partir d'échantillons de 1 à 5 litres), il est indispensable d'éliminer dans un premier temps le gros des impuretés. Nous y arrivons par une coprécipitation au moyen de fluorure de lanthane qui entraîne le Th et, bien entendu, les terres rares (54, 87).

(I) Fabriqué par Eastman-Kodak, disponible chez la firme Schuchardt, Munich.

L'eau à analyser est additionnée de quelques mg de La sous forme de son sel soluble. Nous précipitons le fluorure de lanthane au moyen d'acide fluorhydrique. Après avoir centrifugé, nous effectuons une nouvelle précipitation au sein de la solution par adjonction de La et de FH.

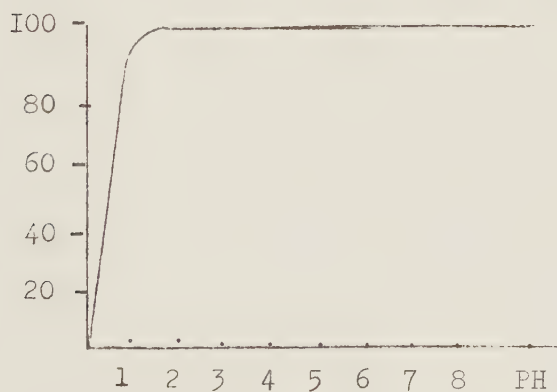
Le précipité lavé est remis en solution au moyen d'une solution acide de nitrate d'aluminium qui complexe le fluorure de lanthane complètement.

Cette solution, ajustée à un PH déterminé, est ensuite soumise à l'extraction par une solution benzénique de T.T.A.

Le T.T.A. forme un complexe très stable avec le Th^{4+} , même en solution relativement acide. Ce complexe est soluble dans le benzène, et l'extraction effectuée à volumes égaux est quantitative au-dessus de PH1. Mais au-dessous de PH1, l'extraction décroît rapidement pour tomber à 0 vers PH0 (voir figure I).

Extraction en %

Figure I (d'après HAGEMANN (38)).



Si on extrait ce complexe thorionique d'un milieu acide de PH situé entre 1 et 2, on sépare le thorium de tous les éléments à charge ionique inférieure, comme les alcalins, les alcalino-terreux

et même les terres rares.

Les éléments qui sont plus fortement complexés que le thorium, passent avec celui-ci dans la phase benzénique, à PH I-2. Par contre, ces éléments restent en phase benzénique lorsqu'on fait passer le thorium de la phase benzénique en phase aqueuse au moyen d'une solution acide de 1 à 2 N. C'est ainsi que le zirconium, l'hafnium, le plutonium, le neptunium, le fer et le proactinium (38) sont séparés lors de cette deuxième opération. Il faut d'ailleurs noter que ces corps sont déjà efficacement éliminés lors de la coprécipitation par le fluorure de lanthane (43).

Le seul élément extrait par cette méthode, avec le thorium, est le PO^{IV} . Cet élément ne nous gêne d'ailleurs d'aucune façon.

Mais le PO^{IV} pourrait être éliminé lors de la coprécipitation du fluorure de lanthane après oxydation du PO^{IV} par le bichromate de potassium (66).

La solution nitrique de thorium isolé est évaporée à sec. Les traces de substances organiques sont minéralisées par l'acide perchlorique.

Les acides qui conviennent le mieux à l'extraction du thorium au moyen de T.T.A., sont ceux qui, au PH où ils sont utilisés, ne forment pas de complexes avec le thorium; c'est le cas pour l'acide nitrique dilué, l'acide perchlorique et l'acide chlorhydrique dilué (43).

2) Dosage colorimétrique.

Le thorium forme un complexe coloré avec le thorin (acide ortho-2hydroxy-3,6 disulfono-naphtylazobenzène arsonique) en milieu

d'acide chlorhydrique dilué (7,8,19,82). Les mesures colorimétriques sont effectuées sur un spectrophotomètre⁽¹⁾ à une longueur d'onde de 545 m μ .

La sensibilité maximum de la méthode est de 2 μ g de thorium.

L'absorption des rayons lumineux monochromatiques par le complexe thorium-thorin obéit à la loi de Beer-Lambert dans le domaine des concentrations en thorium naturel, qui nous intéresse (2 μ g - 200 μ g) (voir figure 2).

Afin de contrôler le bon fonctionnement du spectrophotomètre, nous avons établi lors de chaque série de dosage une courbe d'étalonnage.

B) Mode opératoire:

I) Réactifs:

- Solution de nitrate de lanthane R.P.: 50 mg de La par ml.
- Acide fluorhydrique R.P. à 40% .
- Solution 2M de nitrate d'aluminium R.P. dans NO₃H, IN.
- Solution benzénique de T.T.A. à 0,25 M.
- Solution d'acide nitrique 0,2 N (PH ajusté à 1,5).
- Solution d'acide nitrique 2 N
- Solution d'acide fluorhydrique IN et d'acide nitrique IN (I + I)
- Solution de thorin à 0,1 % dans de l'eau bidistillée.
- Acide perchlorique R.P.
- Acide chlorhydrique R.P.
- Gamme étalon de Th naturel allant de 2 à 200 μ g par ml, dans ClH 0,1 N.

Cette gamme étalon est préparée à partir de thorium naturel

(1) marque YVON et JOBIN.

métallique en poudre, nucléairement pur^(I).

2) Matériel:

- Pots à centrifuger de 1 l, enduits intérieurement de paraffine,
- Capsules antigrimpantes en verre de 60 ml.
- Extracteurs en forme de tube de 40 cm de longueur et de 1,5 cm de diamètre, d'une contenance de 50 ml. Ces extracteurs sont agités très efficacement au moyen d'un agitateur tournant.

3) Technique:

Introduire 1 l. d'eau minérale dans un pot à centrifuger. Amener l'acidité à 1 N à l'aide d'acide nitrique. Ajouter 2 ml de la solution de nitrate de La (50 mg de La) et 1 ml de FH à 40%. Agiter et laisser reposer 5 minutes. Centrifuger pendant 5 minutes. Ajouter à nouveau au liquide surnageant 1 ml de nitrate de La et agiter avec précaution, sans remuer le précipité de fluorure de La au fond du verre. Après 5 minutes d'attente, centrifuger pendant 5 minutes. Pipeter le liquide surnageant et laver le précipité avec 2 portions de 10 ml d'un mélange de FH (1 N) et NO_3H (1 N). Centrifuger après chaque opération pendant 5 minutes. Dissoudre le précipité de fluorure de La dans 1 ml de solution de nitrate d'aluminium. Transvaser la solution quantitativement dans un bécher de 30 ml. Rincer soigneusement les parois du pot à centrifuger. Réunir les eaux de lavage à la solution et l'amener à 20 ml. Ajuster le liquide à PH 1,5 et le transvaser ensuite dans l'extracteur. Rincer le bécher au moyen de 20 ml de solution benzénique de T.T.A. et les ajouter dans l'extracteur. Faire tourner l'extracteur

(I) Produit MERCK.

à la vitesse maximum (environ 100 tours par minute) pendant 15 minutes. Amener la séparation complète des phases en tournant les extracteurs verticalement dans la main. Jeter la phase aqueuse. Laver la phase benzénique avec 2 portions de 10 ml de NO_3H de PH 1,5. Ajouter à l'extracteur 20 ml d' NC_3H (2 N) et agiter pendant 15 minutes. Soutirer la phase aqueuse dans une capsule antigrimpante. Evaporer à sec. Minéraliser le résidu au moyen de 1 ml de ClH concentré et de 0,25 ml d'acide perchlorique. Après refroidissement ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N et 1 ml de thorin à 0,1 %.

Préparer une gamme étalon au moyen d'une solution d'un sel de thorium étalon dans l'acide chlorhydrique 0,1 N.

Faire la lecture au spectrophotomètre à 545 m μ .

III - Contrôle de la Méthode:

A) Le rendement de la méthode est compris entre 99 % et 100 %. Ce point a été vérifié au moyen de plusieurs solutions étalonnées de thorium qui ont été traitées par la méthode indiquée ci-dessus.

B) Un certain nombre d'ions étrangers, dont principalement les terres rares, le zirconium et l'uranium IV, interfèrent avec le dosage colorimétrique du thorium au thorin (53,80).

Nous avons fait une série d'analyses (voir Tableau I), au moyen de la méthode décrite ci-dessus, pour nous rendre compte de l'influence des ions étrangers sur le dosage colorimétrique.

Nous avons aussi examiné l'influence de la silice sur la séparation et le dosage du thorium, pour voir si la silice n'em-

pêche pas la coprécipitation du Th par le fluorure de lanthane.

TABLEAU N° I

Quantité de Th nat analysée	Ions étrangers ajoutés	Lecture au spectrophoto- mètre: coefficient d'ex- tinction à 545 m μ .
Th : IO g	0	0,114
Th : IO g	0	0,110
Th : IO g	50 mg de lanthane	0,111
Th : IO g	50 mg de lanthane	0,105
Th : IO g	100 μ g d'uranium VI	0,114
Th : IO g	100 μ g d'uranium VI	0,105
Th : IO g	2 mg de zirconium	0,113
Th : IO g	2 mg de zirconium	0,108
Th : IO g	500 mg de silicate de soude	0,113
Th : IO g	500 mg de silicate de soude	0,122

Conclusion: La double séparation du thorium par coprécipitation et par extraction sépare efficacement les ions étrangers analysés.

Une vérification supplémentaire de l'absence d'interférence d'ions étrangers a été obtenue grâce à une eau minérale très riche en sels variés et grâce à une eau riche en silice.

Nous avons choisi 2 eaux minérales dont les teneurs en thorium naturel sont voisines de zéro et inférieures à la précision de notre méthode de mesure. Il s'agissait de la source Kind contenant 15,5 g de sels par litre et de la source du Collecteur Romain contenant 0,4 g de sel par litre et riche en silice.

Nous avons chargé trois fois un litre d'eau de chaque source

de 10^{-4} de thorium. La séparation du thorium a été effectuée selon notre méthode. Le dosage colorimétrique a été effectué par comparaison avec des étalons de 10^{-4} de thorium.

Résultats:

1 l.d'eau de la source Kind chargée de 10^{-4} de Th. Coeff.d'extinction.	1 l.d'eau du Collec- teur Romain chargée de 10^{-4} de Th. Coeff.d'extinction.	Etalons de 10^{-4} de Th. Coeff.d'extinction.
0,120	0,112	0,113
0,118	0,118	0,120
0,123	0,124	0,121

Conclusion: On ne constate pas d'interférence d'ions étrangers dans les eaux analysées.

C) L'absorption des rayons lumineux monochromatiques de 545 m μ par le complexe coloré thorin-thorium suit la loi de Beer-Lambert, dans la région des concentrations de Th^{nat} étudiées (2 à 200 μg de Th^{nat}). Les mesures portant sur une gamme étalon de Th^{nat} , effectuées par photospectrométrie d'absorption, ont fourni les valeurs suivantes, exprimées en coefficients d'extinction. (Tableau et Figure N° 2).

TABLEAU N° 2

<u>Concentration en Th^{nat}</u>	<u>Coefficient d'extinction</u>
2 μ g.	0,024 0,022
10 μ g.	0,114 0,111
20 μ g.	0,231 0,224
30 μ g.	0,328 0,336
40 μ g.	0,452 0,434
50 μ g.	0,562 0,572
100 μ g.	1,106 1,298
150 μ g.	1,720 1,682
175 μ g.	1,910 1,897

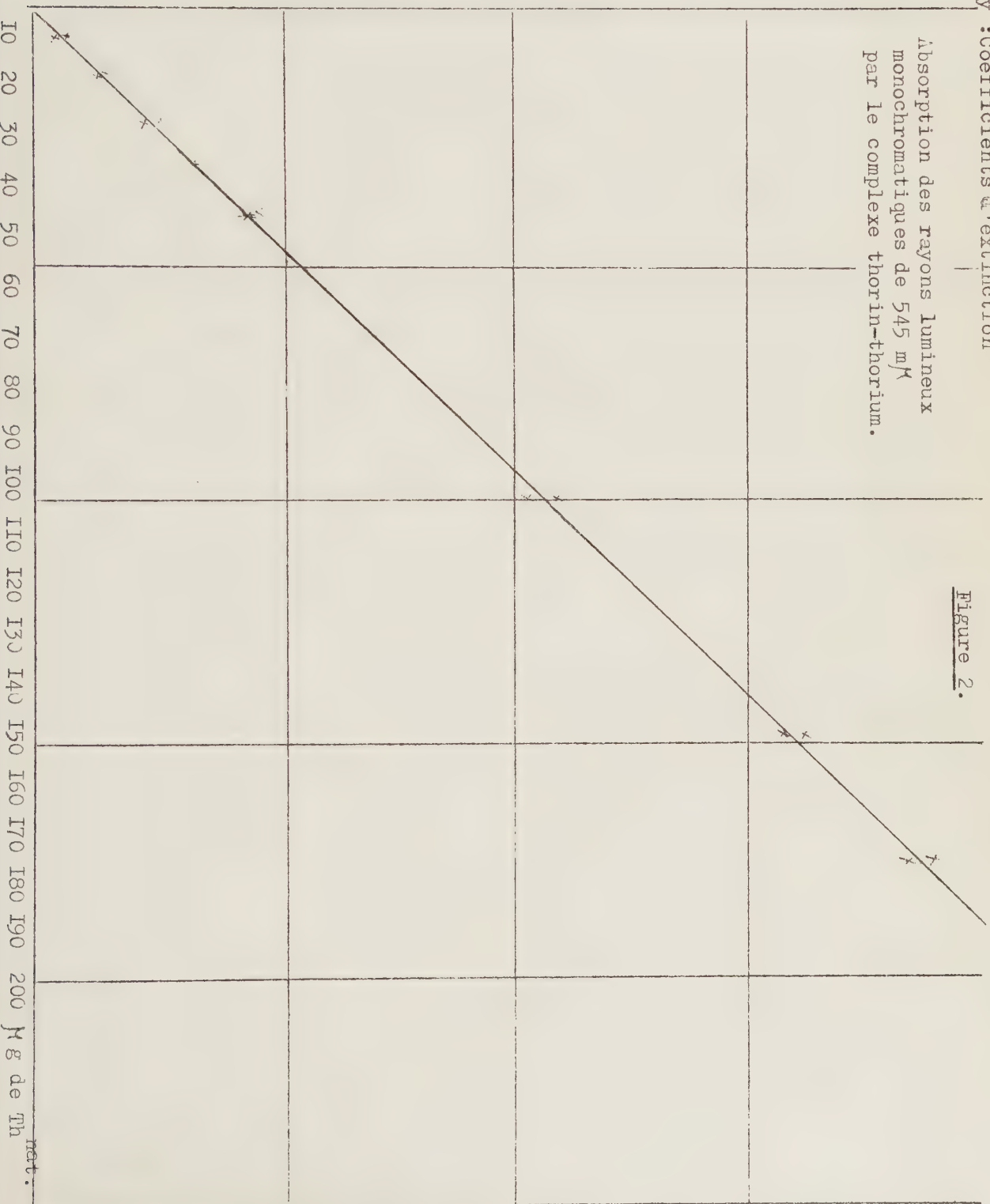
../..

2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1

Y : Coefficients d'extinction

Absorption des rayons lumineux
monochromatiques de 545 m μ
par le complexe thorin-thorium.

Figure 2.



IV.- RESULTAT DES MESURES POUR LES EAUX DE MONDORF
ET DE PLOMBIERES.

Dans les tableaux qui suivent, nous donnons les résultats en Th^{232} des eaux de Mondorf et de Plombières.

La teneur en Th^{232} de toutes ces eaux est excessivement faible et inférieure à $2 \mu\text{g/litre}$, donc inférieure à la précision de la mesure.

Il nous a semblé qu'il était du point de vue pratique sans intérêt de concentrer des quantités plus importantes d'eaux minérales pour avoir un résultat significatif.

En effet, $2 \mu\text{g}$ de Th^{nat} correspondent à une activité de 0,075 picocurie (10^{-12} c). L'irradiation produite par cette activité est donc extrêmement faible et ne peut guère exercer une action biologique.

Sur le plan médical, il est raisonnable de considérer que le thorium n'est pour rien dans les vertus thérapeutiques des eaux de Plombières et de Mondorf.

A) Teneur en thorium naturel des eaux et des dépôts
de Mondorf-les-Bains.

Echantillon	Coefficients d'extinction.	Résultats en $\mu\text{g/litre}$
Essai à blanc	0,023 0,028	
Etalon 2 μg de Th^{nat}	0,038 0,040 0,041	
Source Adélaïde	0,030 0,026	< 2
Source Kind	0,034 0,031	< 2
Dépôt Adélaïde	0,027 0,030	Résultats en $\mu\text{g/g.}$ < 2
Dépôt Kind	0,022 0,035	< 2

B) Teneur en thorium naturel des eaux de Plombières.

Echantillons	Coefficients d'extinction	Résultats en μ g par litre
Essai à blanc	0,023 0,028	
Etalon 2 μ g de Th ^{nat}	0,038 0,040 0,041	
Source Castalie	0,028 0,023	< 2
Source des Savonneuses	0,020 0,022	< 2
Robinet Romain	0,033 0,030	< 2
Source des Dames	0,031 0,028	< 2
Galerie des Savonneuses	0,034 0,028	< 2
Source Alliot	0,025 0,029	< 2
Collecteur Romain	0,032 0,020	< 2
Source des Capucins	0,030 0,032	< 2
Source Yoccope	0,026 0,028	< 2

- CHAPITRE V -

DOSAGE DU POTASSIUM 40

Activités des eaux de Mondorf-les-Bains et de Plombières en K^{40}

Le K^{40} radioactif est universellement réparti dans le potassium naturel au taux invariable de 0,012 %. 1 mg de potassium naturel présente une activité en radiations β^- de 0,77 pc.

Il suffit donc de doser le potassium naturel dans un milieu pour connaître son activité en radiations β^- dues au K^{40} .

Nous avons dosé le potassium naturel par la méthode conventionnelle et courante de la spectrophotométrie de flamme en nous servant d'un appareil Beckman.

Eaux et dépôts de Mondorf	K nat en mg/litre	Activité du K^{40} en pc/l
Source Marie-Adélaïde	II6	89,3
Source Kind	II6	89,3
Dépôt de la Source Adélaïde	0,62 mg/g	0,47 pc/g
Dépôt de la source Kind	0,38 mg/g	0,29 pc/g
Eaux de Plombières:		
Collecteur Romain I	5	3,8
Source des Dames	4,7	3,9
Robinet Romain	8,4	6,5
Source Alliot	1,7	1,3
Source Savonneuse	3,4	2,6
Source Castalie (Babel)	1,5	1,1
Source Joccope	4,8	3,7
Galerie des Savonneuses	3,4	2,6
Source des Capucins	1,3	1,1

- CHAPITRE VI -

DOSAGE DU RADON²²² ET DU RADIUM²²⁶

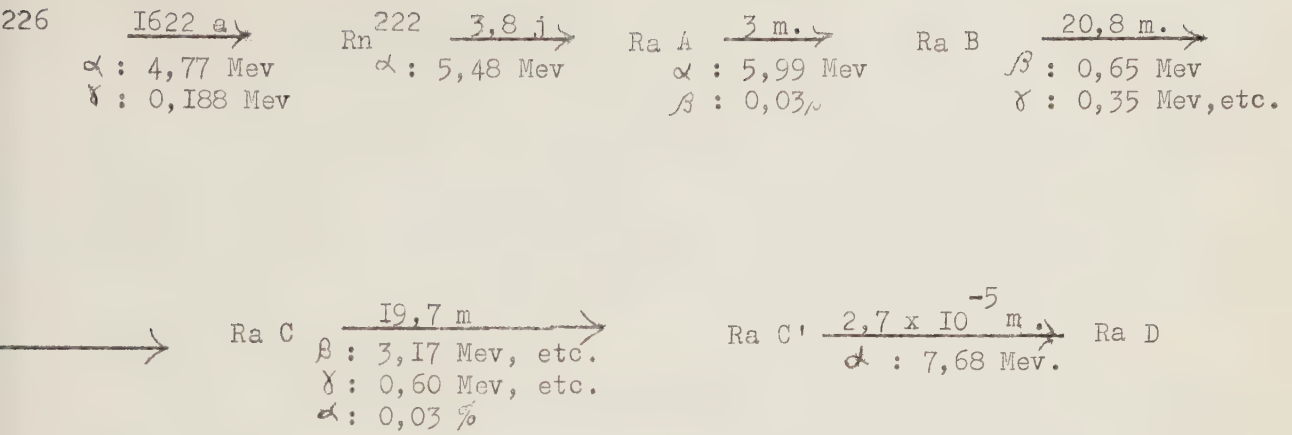
I.- PROPRIETES DU RADIUM²²⁶, DU RADON²²² ET DE LEURS PRODUITS DE FILIATION

Le produit direct de la désintégration du Ra²²⁶ est le radon²²² (gaz rare radioactif) appartenant à la famille de l'U²³⁸. De tous les gaz rares radioactifs naturels, il a la période la plus longue (3,8 jours).

Le radon est faiblement soluble dans l'eau, mais vu sa grande activité spécifique (1 curie correspond à environ 6,5 micrograms)(85), l'eau peut transporter à l'état dissout des activités importantes de radon.

Lors de sa désintégration, le radon émet des particules α . D'autre part, ses produits de filiation, qui croissent graduellement, émettent soit des radiations α , soit du rayonnement β et γ . Après 3 heures, l'équilibre entre l'activité du radon et de ses descendants immédiats est atteint. Ces descendants immédiats du radon vont jusqu'au Ra D exclu (voir schéma I), ce dernier étant considéré comme terme final, vu sa longue période par rapport à ses précurseurs.

Schéma I :



II.- EQUILIBRE RADIOACTIF DU RADIUM²²⁶ ET DE SES DESCENDANTS.

Les dosages radiochimiques du radon et du radium que nous effectuons se basent sur les lois de l'équilibre radioactif.

Un grand nombre de corps radioactifs, et surtout les corps radioactifs naturels, donnent naissance, lors de leur décomposition, à des descendants radioactifs qui se décomposent à leur tour suivant leur période radioactive propre.

Grâce à la formule classique ci-dessous (voir annexe 5), il nous est possible de calculer le nombre d'atomes du fils à un moment donné (3I):

$$(I) \quad N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$$

N_1^0 = nombre d'atomes du parent au temps 0.

N_2^0 = nombre d'atomes du fils au temps 0.

N_2 = nombre d'atomes du fils au temps t.

λ_1 = constante de décroissance du parent.

λ_2 = constante de décroissance du fils.

Il faut noter que le premier groupe de termes de l'équation traduit la croissance et la décroissance du descendant, tandis que le dernier terme est lié au nombre d'atomes du descendant initialement présent au temps 0.

L'équilibre radioactif entre le parent et le descendant pourra exister dans tous les cas où la période du parent est plus longue que celle du fils: $(T_I > T_2 \text{ ou } \lambda_I < \lambda_2)^{(x)}$

Lorsque l'équilibre est atteint après un temps plus ou moins long,

$$(x) \quad T = \frac{0,693}{\lambda}$$

le rapport du nombre d'atomes du parent et du descendant se désintégrant par unité de temps est constant.

On distingue plusieurs types d'équilibre, en particulier l'équilibre transitoire et l'équilibre séculaire.

A) Equilibre transitoire:

On est en présence d'un équilibre radioactif transitoire entre le parent et le descendant lorsque:

1) le nombre d'atomes du parent et du descendant se désintégrant par unité de temps est constant.

2) le parent présente une décroissance sensible lors de la croissance du descendant bien que la période du fils soit plus courte.

En appliquant la formule générale au cas de l'équilibre transitoire nous constatons que, lorsque t devient suffisamment grand, $e^{-\lambda_2 t}$ est négligeable par rapport à $e^{-\lambda_1 t}$; $N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$ devient aussi négligeable et nous aurons:

$$(2) \quad N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \times N_1^0 e^{-\lambda_1 t}$$

comme $N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t}$, nous aurons:

$$(3) \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1}$$

Au lieu de considérer le nombre des atomes radioactifs présents au temps t , considérons l'activité du parent et du fils lorsque l'équilibre transitoire est atteint.

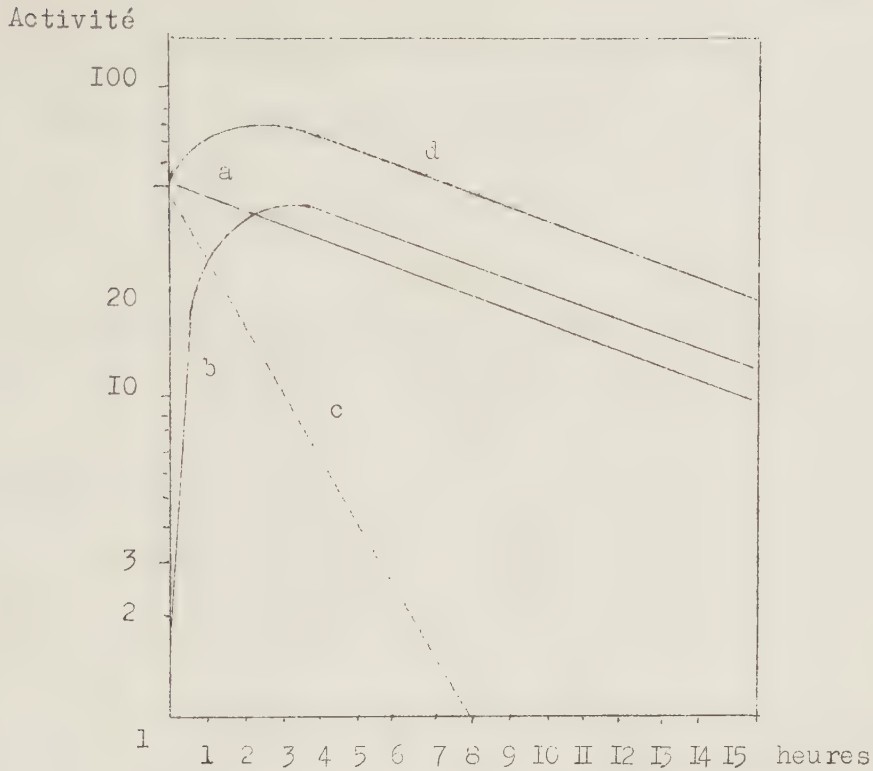


Figure I.
Equilibre transitoire

- a) Activité due au parent
- b) Activité due au fils: croissance à partir de 0.
- c) Décroissance du fils, après isolation du parent.
- d) Activité totale du parent et du fils.

Puisque l'activité mesurée d'un corps radioactif est proportionnelle au coefficient de détection C , à la constante de décroissance λ et au nombre d'atomes radioactifs présents N , nous pouvons écrire:

$$(4) \quad A_I = C_I \lambda_I N_I$$

$$(5) \quad A_2 = C_2 \lambda_2 N_2$$

remplaçons (4) et (5) dans (3) :

$$\frac{C_2 A_I}{C_I A_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_I}{\lambda_2}$$

Puisque, normalement, lors d'une mesure $C_I = C_2$, nous pouvons conclure que A_I / A_2 peut avoir une valeur entre 0 et 1. Donc, à l'équilibre transitoire, l'activité du fils excède l'activité du parent par

le facteur:
$$\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_I}$$

L'équation (2) nous montre qu'à l'équilibre transitoire, l'activité du parent et du fils décroît suivant la période du parent.

B) Equilibre séculaire:

On est en présence d'un équilibre radioactif séculaire entre le parent et le descendant, lorsque :

1°) Le nombre d'atomes du parent et du fils se désintégrant par unité de temps est constant ;

2°) Le parent ne décroît pas sensiblement durant de nombreuses périodes du fils et durant le temps d'observation.

Dans ce cas la formule (1) devient:

$$(6) \quad N_2 = \frac{\lambda_I}{\lambda_2} N_I^0 (e^{-\lambda_I t}) \quad \text{puisque } \lambda_I \ll \lambda_2$$

et l'équation (3) devient:

$$(7) \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_I}$$

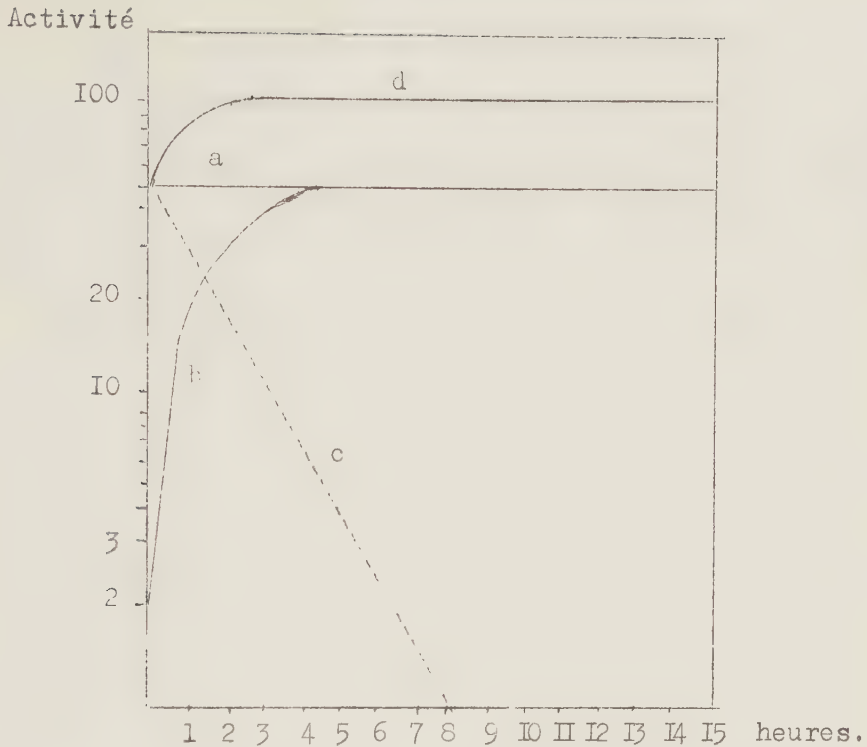


Figure 2.

Equilibre séculaire.

- a) Activité du parent.
- b) Activité du fils: croissance à partir de 0.
- c) Décroissance du fils, après isolation du parent.
- d) Activité totale du parent et du fils.

En considérant les activités :

$$\frac{C_2}{C_1} \frac{A_1}{A_2} = 1 \quad \text{ou} \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

En cas d'équilibre séculaire, les activités mesurées du parent et du descendant sont égales si $C_1 = C_2$. En réalité, sur un diagramme, la courbe d'activité du fils se rapproche asymptotiquement de la courbe d'activité du parent.

C) Equilibre séculaire radium 226 - radon 222 :

Appliquons ces équations au couple radium²²⁶ - radon²²², tout en considérant le radium comme une source invariable d'atomes de radon²²². A l'aide de la formule (I) que nous simplifions, nous pourrions calculer à partir de quel moment le radon²²² est en équilibre avec le radium²²⁶.

Nous avons admis que $N_2^0 = 0$ au temps 0 et que

$$e^{-\lambda_1 t} = I \text{ comme } (\lambda_1 \ll \lambda_2)$$

au dénominateur λ_1 est négligeable par rapport à λ_2 :

$$(8) \quad N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1^0 (1 - e^{-\lambda_2 t})$$

$\lambda_1 N_1^0 = R =$ nombre d'atomes de radium se décomposant par unité de temps.

Nous pouvons donc écrire l'équation (8) :

$$(9) \quad N_2 = \frac{R}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t})$$

Lorsque t devient long par rapport à la période du radon, N_2 se rapproche de $\frac{R}{\lambda_2}$ = la valeur limite maximum possible.

Donc, nous pouvons écrire l'équation (9) sous la forme:

$$N_2 = N_2 \text{ max } (1 - e^{-\lambda_2 t})$$

Ainsi après 3,8 jours (période du radon), nous aurons atteint 1/2 du maximum; après 7,6 jours 3/4 du maximum ; après 30 jours ($\frac{30}{3,8} \sim 8$ fois la période), c'est-à-dire $\frac{255}{256}$ du maximum est atteint. On peut donc considérer qu'au bout d'un mois, l'équilibre radium²²⁶-radon²²² est atteint.

Donc, par le fait qu'à l'équilibre séculaire on peut considérer que les activités du radium et du radon sont égales, on pourra se servir du dosage du radon pour connaître la teneur du radium d'un échantillon. Dans un échantillon de radium, il suffit de chasser le radon initialement présent et de sceller l'échantillon; au bout d'un mois, le dosage du radon permettra de connaître directement la teneur en radium²²⁶.

D) Equilibre transitoire: radon - descendants directs:

L'équilibre transitoire entre le radon 222 et ses produits de décomposition immédiats a été déterminé expérimentalement par dosage (I), et la courbe de la figure n°3 montre qu'à partir de 3 heures 1/4 l'équilibre est atteint. On obtient un palier qui dure pendant 4 heures; il y a ensuite une décroissance suivant la période du radon.

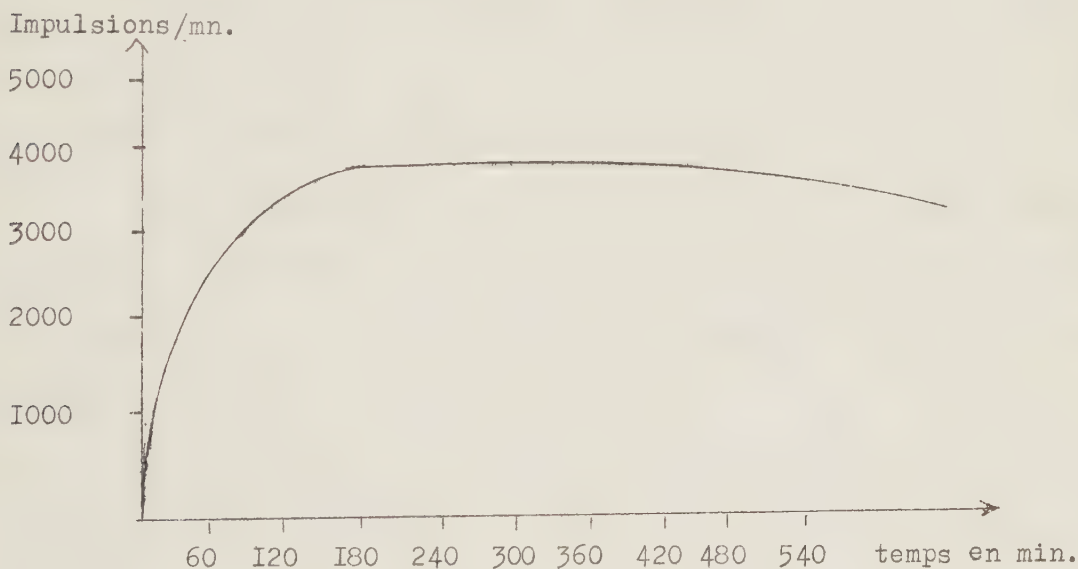


Figure 3.

Croissance de l'activité ~~du~~ du radon²²² et de ses descendants en fonction du temps.

(I) Dans ce travail, nous ne faisons pas l'étude des équations se rapportant à la décroissance de chaînes multiples dont le radon et ses descendants directs sont un exemple. Nous nous sommes limité à étudier plus haut les relations d'activité qui peuvent exister entre le parent et un seul descendant direct.

III.- DOSAGE DU RADON²²² ET DU RADIUM²²⁶

A) Mesures directes du radium:

Après isolement des isotopes du Ra, on dose ces isotopes par leur rayonnement α . L'isolement du radium est effectué le plus couramment par coprécipitation au moyen de divers entraîneurs, comme le sulfate de plomb (45), le sulfate de barium (9, 34, 39), le chromate de plomb, le chromate de barium et le phosphate de calcium (10, 41, 72). Le nitrate de barium insoluble dans l'acide nitrique à 80 % entraîne avec un bon rendement les isotopes du radium, comme l'ont démontré KIRBY et BRODBECK (52).

A moins que l'on ne dispose d'un appareillage de spectrométrie α , ces méthodes de mesure directe du radium ont le désavantage de ne pas doser sélectivement le Ra²²⁶ (T = 1622 années).

Mais on mesurera aussi le Ra²²⁸ (Ms Th) d'une période de 6,7 années et le Ra²²⁴ (Th x), d'une période de 3,64 jours de la famille du thorium, ainsi que le Ra²²³ (AcX), d'une période de 11,2 jours appartenant à la famille de l'actinium.

En effet, même dans un échantillon d'eau qui ne contient ni thorium naturel, ni actinium, on ne peut pas exclure a priori la présence de Ra²²⁸, de Ra²²⁴ et de Ra²²³.

Or, c'est la concentration en Ra²²⁶ qu'il importe le plus souvent de connaître, en raison de son activité biologique particulièrement

importante (I).

Cette mesure spécifique du Ra^{226} peut être réalisée par la détermination indirecte du Ra^{226} au moyen de la mesure du Rn^{222} .

B) Mesures indirectes du radium²²⁶ :

Cette mesure indirecte du Ra^{226} se ramène au dosage du Rn^{222} , descendant direct du Ra^{226} , une fois l'équilibre radioactif séculaire atteint.

C) Mesures du radon²²² :

1) La méthode la plus anciennement connue est celle de l'électroscope placé dans une chambre d'ionisation. Elle est fondée sur la vitesse de décharge de l'électroscope sous l'action ionisante des radiations α , β et γ (par exemple l'électromètre Cheneveau-Laborde). C'est une méthode semi-quantitative qui n'est plus guère utilisée actuellement.

2) Une première méthode actuellement utilisée, consiste à mesurer le courant continu engendré dans la chambre d'ionisation, sous l'influence des radiations α .

Ce courant d'ionisation passant dans une forte résistance (de l'ordre de 10^{11} Ohms), donne naissance à ses bornes à une différence de potentiel qui est transformée au moyen d'un condensateur vibrant en une différence de potentiel alternative qu'amplifie alors un amplificateur

(I) Concentrations maxima admissibles dans l'eau de boisson, pour personnes professionnellement exposées, d'après la Commission Internationale de Protection contre les Radiations (1959) :

Ra^{226}	: 10^{-10} c/litre	Ra^{224}	: $2 \cdot 10^{-8}$ c/litre
Ra^{228}	: 3×10^{-10} c/litre	Ra^{223}	: $7 \cdot 10^{-9}$ c/litre

à lampe, classique.

La limite de sensibilité de cette méthode est de 10^{-12} c.

3) La méthode de la chambre d'ionisation à impulsion est plus sensible et permet de descendre jusqu'à 10^{-14} c. A l'aide de cette méthode on compte séparément chaque désintégration α . Les charges électriques libérées dans le gaz par une particule α sont collectées séparément et donnent une impulsion de hauteur proportionnelle à l'énergie de la particule incidente. On peut donc non seulement compter le nombre des désintégrations mais aussi réaliser une spectrométrie α .

Les atomes d'oxygène ainsi que la vapeur d'eau gênent la formation d'impulsions de forme et de durée correcte; on les élimine par ex. à l'aide de tournure de cuivre portée au rouge. Les impulsions sortant de la chambre d'impulsion passent par un préamplificateur (adaptateur d'impédance) monté sur la chambre d'ionisation, avant d'être introduites dans l'amplificateur qui forme et amplifie l'impulsion pour qu'elles puissent actionner une échelle de comptage. C'est une méthode délicate qui est réservée au laboratoire.

4) Mesure par scintillation:

La détection des radiations par scintillation consiste à compter les scintillations lumineuses produites par un "scintillateur", sous l'impact des radiations ionisantes, grâce à un photomultiplicateur et une échelle de comptage qui enregistre les impulsions.

Le "scintillateur" est un corps capable d'absorber l'énergie des radiations ionisantes et de remettre une partie de cette énergie sous forme de photons lumineux. Suivant la section de capture pour les diffé-

rentes radiations, on aura des "scintillateurs" plus ou moins spécifiques pour les différentes espèces de radiations.

Pour la mesure des radiations α , on utilise surtout le sulfure de zinc activé à l'argent, comme "scintillateur". Celui-ci est peu sensible aux particules légères (protons, γ , électrons, etc...)

L'impulsion lumineuse émise par le sulfure de zinc est ensuite reçue sur un photomultiplicateur. Après amplification, l'impulsion électrique traverse un sélecteur d'amplitude qui permet de séparer les impulsions de même hauteur ou les impulsions dont la hauteur dépasse un seuil que l'on s'est fixé (discriminateur).

Après sortie du sélecteur, les impulsions attaquent une échelle où elles sont comptées.

IV - METHODE UTILISEE POUR LA DETERMINATION DU RADON²²² ET DU RADIUM²²⁶ DANS LES EAUX DE MONDORF-les-BAINS ET DE PLOMBIERES.

Notre méthode est basée sur les travaux de DAMON et HYDE (20), Van DILLA (86), JURAIN (46), MEGY (64).

Nous utilisons comme "scintillateur", du sulfure de zinc activé à l'argent qui tapisse l'intérieur d'un ballon. Ce ballon peut être couplé optiquement à un photomultiplicateur qui, lui-même, est branché sur un détecteur de scintillations.

Nous faisons barboter de l'air, privé de son radon, dans la solution à étudier. Cet air chargé du radon de l'eau à analyser, est aspiré à l'intérieur d'un ballon vidé préalablement de son contenu d'air. Les comptages sont effectués 3 h 1/4 après le barbotage.

A) Préparation des ballons:

I) Collage de la pastille de plexiglass sur le fond plat du ballon:

Nous utilisons des ballons Pyrex de 500 ml. à fond plat, dont le col pourra être fermé par des bouchons n° 10. Les disques de plexiglass (1) collés sur le fond du ballon permettent un couplage optique avec le photomultiplicateur. Nous fluidifions du baume de Canada en le mettant à l'étuve à 80° pendant 30 minutes. Un disque de plexiglass (44mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur) est poli sur ses deux faces (2). La pastille est placée à l'étuve pendant quelques minutes et chauffée à

(1) Les indices de réfraction du pyrex, du plexiglass, du baume de Canada et de l'huile de silicone étant sensiblement égaux, (situés autour de 1,50) la réflexion des scintillations est réduite au minimum.

(2) Le polissage est obtenu grâce à un tampon de coton imbibé d'abord de plexipol N°1 et ensuite de plexipol N°2.

environ 50°. Le ballon est rempli d'eau bouillante. Il est fermé et retourné sur un trépied. Sur le fond plat du ballon nettoyé on verse quelques ml de baume de Canada et on applique le disque de plexiglass. Par pression on chasse les bulles d'air emprisonnées et on laisse le ballon 1 à 2 jours dans cette position. Ensuite, on vide l'eau et on chasse l'air par aspiration. Le séchage dure une quinzaine de jours. Toutes ces précautions sont nécessaires pour éviter la formation de bulles d'air.

2) Dépôt de la couche de sulfure de zinc.

Dissoudre de la graisse de silicone(I) (100 gr.de graisse dans 200 ml. d'éther). Verser quelques ml. de cette solution dans le ballon en évitant de recouvrir le fond. Répartir la solution uniformément sur le restant de la surface interne du ballon. L'éther s'évapore rapidement et laisse sur la paroi une pellicule de graisse persistante. Ajouter une quantité adéquate de sulfure de zinc (2). Agiter pendant quelques minutes et en éliminer l'excès. Nettoyer la fenêtre. Un bouchon en caoutchouc muni d'un robinet à vide permet de fermer le ballon.

3) Peinture des ballons:

On recouvre l'extérieur du ballon d'une peinture blanche (3) qui joue le rôle de réflecteur pour les impulsions lumineuses. Pour éviter que cette peinture dissolve le baume de Canada, il faut recouvrir le baume débordant du disque de plexiglass, d'une couche protectrice (paraffine). Une couche de peinture noire recouvrant la peinture

(1) Graisse Siss. Société Industrielle des Silicones et Produits chimiques du Silicium, 1 bis, Place de Saussaies, Paris.

(2) Sulfure de zinc activé à l'argent: G86 Massiot-Fluor.

(3) Email "Duco" blanc.

blanche, empêche l'excitation du sulfure de zinc par la lumière extérieure. Les ballons peints sont numérotés et conservés au vide, dans des sacs de toile noire, à l'abri de la lumière.

B) Appareillage utilisé:

Nous utilisons un spectromètre à scintillation marque IDL. Le photomultiplicateur est du type EMI 6097 B à 11 étages, avec un gain de 2 à 3×10^7 .

Le préamplificateur est constitué par une "cathode follower". L'unité haute tension fournit une tension de sortie de 300 à 3.000 volts. La fluctuation de cette tension est moins de $\pm 0,02 \%$, pour une variation du secteur de $\pm 10 \%$.

L'amplificateur est constitué par un amplificateur linéaire renfermant un discriminateur de tension. L'instrument reçoit les impulsions négatives de la "cathode follower" et livre des impulsions positives de sortie. Le gain varie moins de $\pm 0,5 \%$ pour une variation du secteur de $\pm 10 \%$.

L'échelle utilise deux décatrons actionnant un numérateur magnétique.

C) Choix des conditions de travail:

I) Choix de la haute tension:

Pour étudier l'influence de la haute tension appliquée au photomultiplicateur, nous utilisons un ballon contenant du radon en équilibre radioactif et préparé selon le procédé que nous venons d'indiquer. Nous posons le ballon sur le photomultiplicateur.

Quand nous augmentons la haute tension, le nombre d'impulsions

augmente très vite, mais à partir d'un certain moment, il atteint un palier (figure 4).

Impulsions/min.

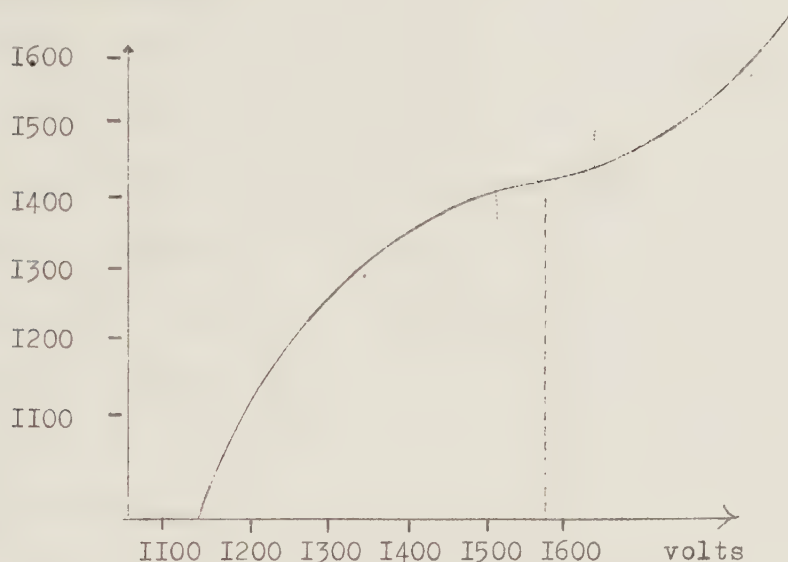


Figure 4: Variation du nombre d'impulsions par minute, pour une même source de radon, en fonction de la haute tension (I). Discriminateur placé à 20 volts.

Pour faire les mesures, on se placera vers le milieu du palier, car dans ces conditions, une variation de la haute tension ne produira pratiquement pas de variation du nombre d'impulsions.

De la courbe expérimentalement établie, il ressort que nous devons nous placer de préférence aux environs de 1560 volts pour effectuer nos mesures.

2) Choix du seuil de discrimination:

Chaque photomultiplicateur a un mouvement propre, appelé encore

(I) La partie montante de la courbe, située à droite du palier, est vraisemblablement due aux rayons γ des descendants du radon²²², rayons qui sont également enregistrés à ces tensions élevées. Nous avons en effet vérifié que le bruit de fond du spectromètre n'augmente pratiquement pas quand nous élevons la tension jusqu'à 2.000 volts. Donc le circuit électronique n'est pas en cause ici.

bruit de fond; il correspond aux impulsions débitées par le photomultiplicateur quand celui-ci est soustrait à tout rayonnement extérieur. Ces impulsions sont dues à l'émission thermoionique spontanée de la cathode. Il faut y ajouter le bruit de fond du ballon scintillateur qui provient de la radioactivité du verre.

Le discriminateur d'un compteur à scintillations est destiné à arrêter les impulsions au-dessous d'une certaine amplitude. En réglant correctement le seuil de discrimination, on arrive à éliminer la majeure partie du mouvement propre du photomultiplicateur, puisque ces impulsions ont une amplitude plus faible que celles qui proviennent des désintégrations α .

Pour trouver le seuil de discrimination optimum, nous faisons une série de comptages avec un ballon contenant du radon en équilibre, ainsi qu'une série de comptages de bruit de fond avec un ballon vide placé sur le photomultiplicateur. Nous augmentons progressivement le seuil de discrimination. La haute tension est maintenue à 1560 volts.

Seuil de discrimination en volts	Impulsions enregis- trées	Bruit de fond du ballon vide
0	I6770/ 5 min.	I6200/ 5 min
1	3025	I267
2	2080	I4I3
3	I740	I76
4	I583	III
5	I456	I07
10	I362	34
15	I374	8
20	<u>I282</u>	<u>5</u>
30	II82	4
40	II99	5
50	I034	3
60	92I	5
70	839	4
80	6I4	7
90	387	3
100	57	5

Conclusion: Pour faire une mesure permettant, d'une part, l'enregistrement des radiations α avec un rendement maximum pour un bruit de fond minimum, on a intérêt à se placer à un seuil de 20 volts. Pour ce voltage, en effet, le rapport: $\frac{\text{Impulsions enregistrées}}{\text{Bruit de fond}}$ est le plus avantageux.

En plus, nous avons un palier dans la région du seuil de 20 volts et, par conséquent, des fluctuations du seuil influent très peu sur les comptages (fig.5).

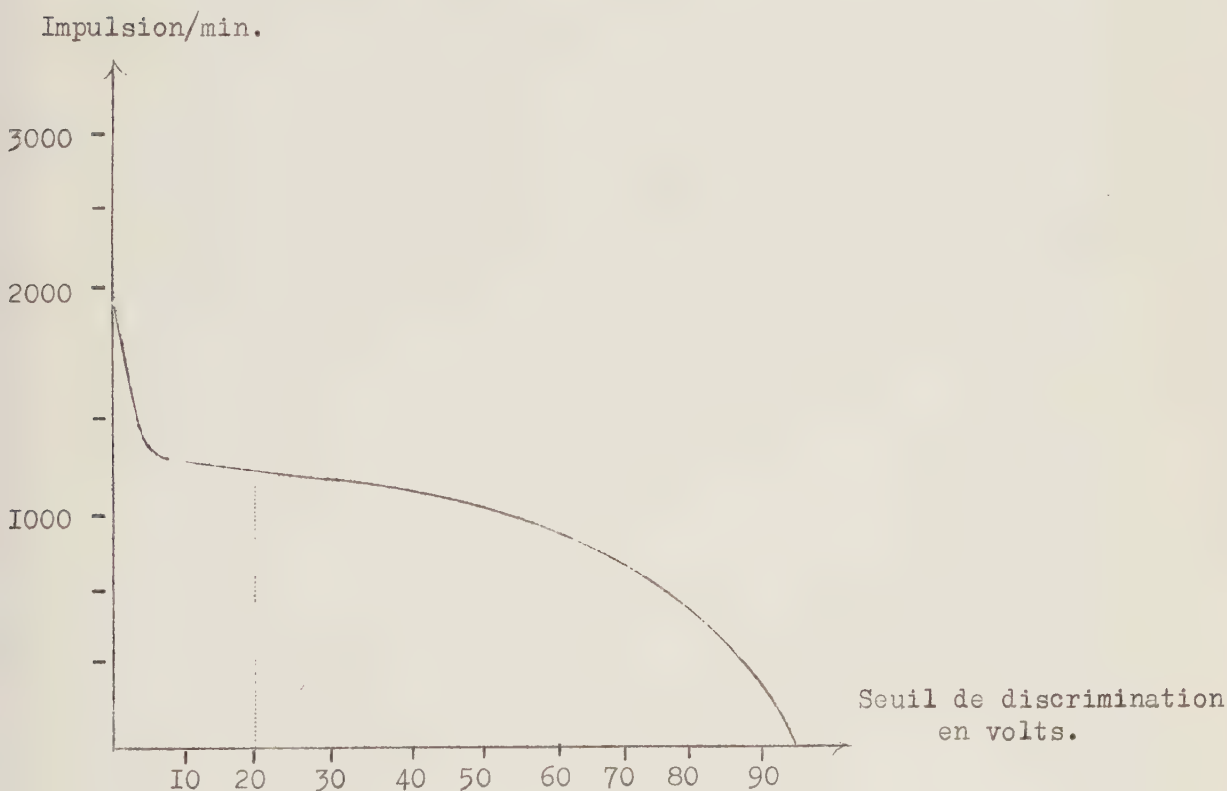


Figure 5: Spectre en discrimination des impulsions dues au radon et à ses descendants, bruit de fond déduit.

Remarque: Au seuil de discrimination de 20 volts, le bruit de fond du photomultiplicateur, sans ballon, a donné 0 impulsions pour un comptage de 15 minutes. Donc, le bruit de fond qu'on enregistre, lorsque le ballon se trouve appliqué sur le photomultiplicateur, provient

bien de la radioactivité du verre. D'ailleurs, certains auteurs (LUCAS, 59), ont proposé de remplacer le verre par de l'acier inoxydable ou du quartz.

D) Préparation et mesure des échantillons:

Nous utilisons des ampoules à disque de verre fritté de 60 ml, terminées par 2 tubes de verre. S'il s'agit de doser la teneur en radon²²² d'une eau, nous utilisons des ampoules portant des robinets à vide aux extrémités des tubes de verre (figure 6). Par contre, si nous dosons le radium²²⁶ d'une eau, nous utilisons des ampoules que nous pouvons sceller (fig. 7). Ainsi, nous évitons que le radon se perde par adsorption sur la graisse ou le caoutchouc du bouchon, au cours des 30 jours, où les échantillons d'eau sont conservés dans ces ampoules, afin que l'équilibre radium-radon puisse s'établir.

Figure 6.



Figure 7.



I) Dosage du radium (Mode opératoire)

Nous utilisons des échantillons d'eau de 30 ml dans lesquels nous avons chassé le radon, par insufflation d'air ou par ébullition. Nous introduisons l'eau dans les ampoules (fig. 7) à l'aide d'une burette. Pour éviter des fermentations au cours de l'établissement de l'équilibre, nous ajoutons du phénol comme anticryptogamique. Si les eaux minérales contiennent des quantités élevées de sels alcalino-

terreux, nous ajoutons 0,5 mlde NO_3H concentré afin d'éviter une précipitation de leurs oxydes ou carbonates. Nous avons vérifié que ces concentrations de NO_3H ne modifient pas les propriétés du sulfure de zinc.

Pour dégazer le radon contenu dans l'ampoule à verre fritté, au bout d'un mois d'attente (I), nous branchons celle-ci par son extrémité supérieure, à l'aide d'un tube de caoutchouc (fig. 8), à un ballon vide, renfermé dans un sac de toile noire et préparé, comme nous l'avons indiqué. Pour que le dégazage soit parfait, il faut que la quantité d'air utilisée pour désorber le Rn^{222} ait un volume au moins dix fois plus grand que le volume d'eau. L'extrémité inférieure est raccordée à un tube en U contenant du noir animal. Le noir animal adsorbe le radon contenu dans l'air. Quand le montage est réalisé, on casse les bouts de tige des tubes de verre, à l'intérieur des tubes en caoutchouc. le robinet du ballon est ouvert avec précaution pour qu'on obtienne un barbotage régulier qui dure environ 15 minutes.

Nous avons vérifié qu'il est inutile de sécher le radon, avant qu'il entre dans le ballon à scintillation. Au contraire, cette pratique entraîne une légère perte en radon.

Le barbotage étant fini, il faut attendre 3 h. 1/4 avant de procéder au comptage. Car à partir de ce moment, le radon est en équilibre avec ses descendants immédiats, et dans ces conditions 3 rayons α sont émis lors de la désintégration d'un atome de radon. En effet, le radon donne naissance par émission α au Ra A qui, par

(I) Si on n'a pas le temps d'attendre 1 mois, avant de procéder à la mesure du Ra^{226} , on peut effectuer le dosage avant cette date en se référant au tableau d'accumulation du radon²²², donné en annexe 6.

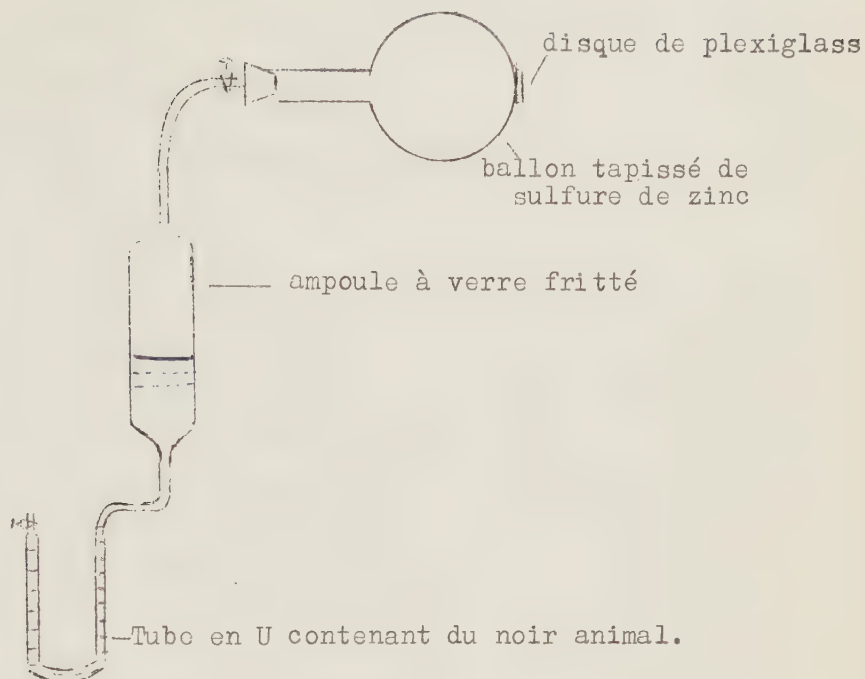


Figure 8.

émission α , donne le Ra B; dans cette chaîne se trouve aussi le Ra C' qui se désintègre par émission α en Ra D.

Le ballon est placé sur le photomultiplicateur contenu dans une caisse noire. Le contact optique entre le disque en plexiglass du ballon et le verre du photomultiplicateur est réalisé par de l'huile de silicone (environ 8 gouttes). Le nombre d'impulsions qui provient du mouvement propre du ballon, est retranché du nombre brut d'impulsions. A l'aide d'une courbe expérimentale d'étalonnage, un calcul simple permet de trouver l'activité d'un échantillon en Ra²²⁶ (voir Annexe 8).

2) Dosage du radon (Mode opératoire)

S'il s'agit de doser le radon contenu dans une eau naturelle, par exemple, au moment où elle sort du griffon de la source, nous

nous servons d'une ampoule à verre fritté portant aux extrémités un robinet à vide. L'ampoule a été mise au vide préalablement. Une extrémité du tube est introduite à l'intérieur du griffon de la source. Grâce à la dépression, à l'intérieur de l'ampoule, celle-ci se remplit à la hauteur voulue.

L'eau est aussitôt dégazée. Pour cela, on branche l'ampoule d'un côté au ballon scintillateur et de l'autre côté au tube en U rempli de charbon actif. Le barbotage fini, on attend l'équilibre pendant $3 \text{ h } 1/4$ et on mesure l'activité du radon contenu dans l'eau à analyser. La quantité exacte d'eau utilisée pour l'analyse sera déterminée après le barbotage par volumétrie.

Si le barbotage n'est pas effectué aussitôt après la prise de l'échantillon, il sera tenu compte de la décroissance du radon entre le moment de la prise de l'échantillon et le début du barbotage, suivant le tableau de décroissance du Rn^{222} donné en annexe 7.

E) Etalonnage de la méthode de comptage du radon par une solution de radium étalonnée.

Nous avons utilisé comme solution étalon de Ra^{226} :

- 1) Une solution étalonnée par le Centre Nucléaire d'Amersham,
- 2) Une solution étalonnée par le Centre Nucléaire de Saclay)⁽¹⁾

L'accord entre les 2 étalonnages était satisfaisant.

A l'aide de ces solutions étalonnées de Ra, nous avons préparé une gamme de 20 solutions de Ra, à concentration croissante. Au bout de 30 jours, nous avons procédé au barbotage et au comptage des étalons.

(1) Nous remercions M. JURAIN d'avoir mis à notre disposition cet étalon de Ra^{226} .

Soit y : le nombre des impulsions par unité de temps.

Soit x : l'activité des étalons en 10^{-10} C.

Les valeurs de y dépendent, entre autres, des variations statistiques de comptage. Les valeurs de x sont connues en fonction de la solution étalon utilisée et en fonction de la dilution faite. Les valeurs de x sont par conséquent connues avec une précision très supérieure à celles de y .

Pour représenter les points expérimentaux (nuage de n couples de points $x; y$), nous avons décidé de tracer la droite de régression: $Y = a + b X$ (voir figure 9).

La méthode de calcul et les tableaux de chiffres sont résumés en annexe 8.

Les dilutions de Ra^{226} utilisées ont pour activités extrêmes: $0,116.10^{-10}$ c et $1,860.10^{-10}$ c.

L'utilisation de la droite de régression comme étalon pour des mesures ultérieures n'est évidemment rigoureusement permise qu'entre ces limites.

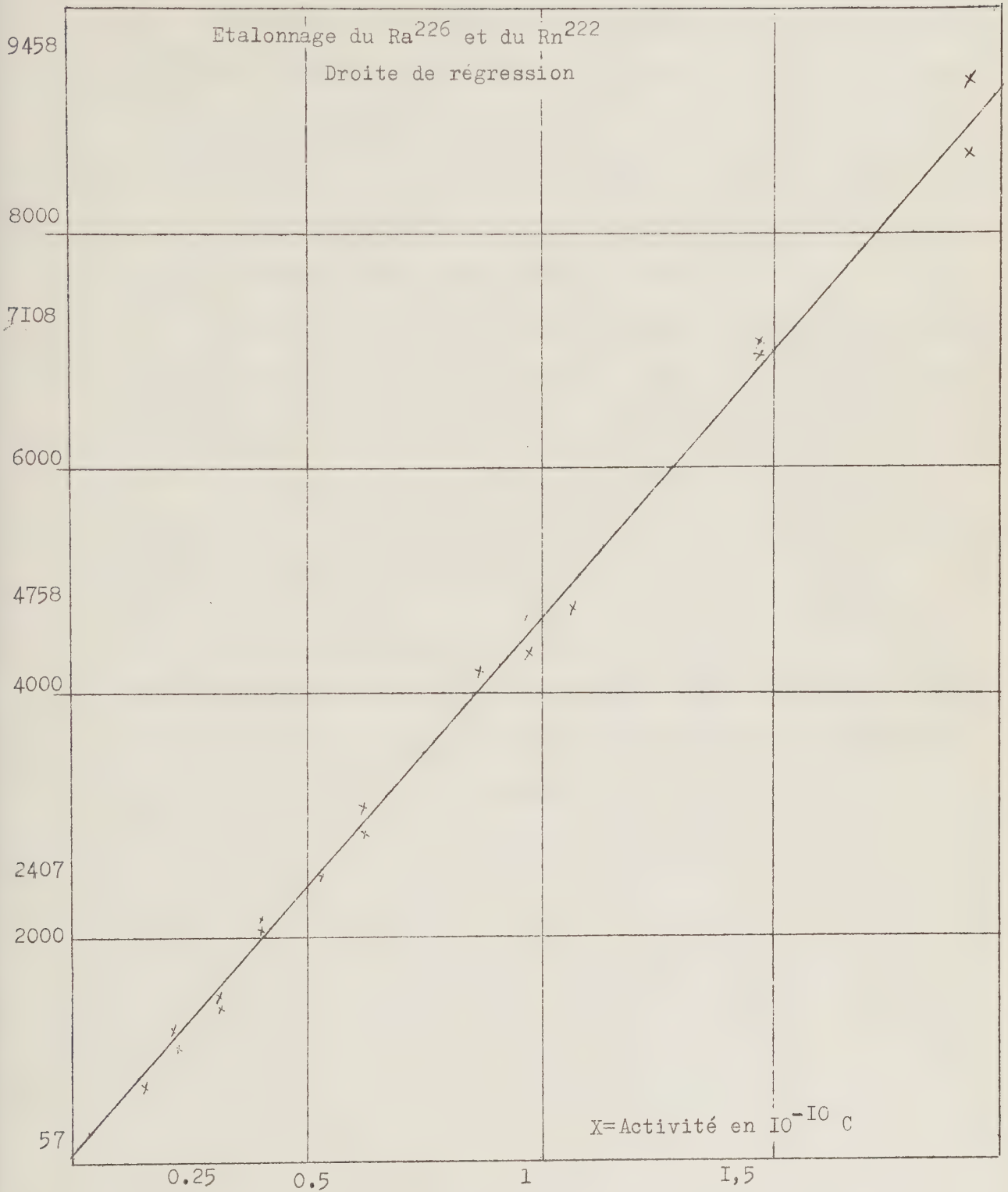
Nous avons procédé différemment pour les activités beaucoup plus faibles. Il n'était pas possible de constituer une droite d'étalon à cause de la précision statistique médiocre aux faibles activités malgré un temps de comptage très long.

Nous avons alors supposé que la droite de régression passait par le point d'origine (0,0). Il n'en est pas ainsi en réalité (57,0), mais la différence n'est pas statistiquement significative.

Nous avons vérifié le bien fondé de notre hypothèse en mesurant plusieurs étalons de faible activité pendant des temps très longs.

y : Impulsions nettes en 15 min.

Figure 9.



La solution étalon de Ra^{226} utilisée pour cette vérification avait une activité de $1,1 \times 10^{-12}\text{C}$. Supposé que la droite de régression passe par le point d'origine (0,0), la mesure de cet étalon devait fournir en théorie 52,5 désintégrations/15 minutes.

Cette valeur a été trouvée, aux erreurs statistiques près, par 3 étalons mesurés chacun pendant 3 heures.

Dans ces conditions nous avons choisi comme valeur de référence l'activité de 10^{-10}C qui nous donne 4760 dés./ par 15 mn. Cette valeur est de plus très voisine de la moyenne de nos mesures.

L'erreur sur cette valeur est inférieure à 1 %. Nous sommes donc en droit d'admettre que la précision de la valeur de référence choisie ne dépend que de l'étalon connu seulement à 3% près.

Donc la précision des résultats des mesures du Ra^{226} et du Rn^{222} s'obtient si on ajoute d'une part, l'erreur 95 % de la mesure de l'échantillon (le calcul en est donné en annexe 9) et d'autre part l'erreur de l'étalon lui-même.

V.- RESULTATS OBTENUS POUR LES EAUX DE MONDORF ET DE PLOMBIERES.

A) Teneur en radon²²² des eaux de Mondorf-les-Bains.

Les mesures du radon²²² ont été effectuées à des périodes différentes.

Au total, nous avons effectué 7 analyses sur l'eau de la source Adélaïde et 8 analyses sur l'eau de la source Kind.

Date de l'analyse	Heure	Source Adélaïde désint./15 min/30 m l. d'eau	Source Kind désint./15 min/ 30 ml. d'eau
16. 5.1960	19	4.244,5	1.243
1. 8.1960	16	4.061,4	1.452,1
1. 8.1960	16	4.527,7	1.239,4
16. 8.1960	17	4.433,4	1.381,5
22. 8.1960	19	4.752,0	1.384,8
12. 9.1960	7	4.241,0	1.450,6
12. 9.1960	7	4.379,1	1.307,3
12. 9.1960	7		1.358,7
		Moyenne: 4.377,01	Moyenne: 1.352,17

Source Marie-Adélaïde:

$$\frac{4.377,01 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = \underline{\underline{3.065,1 \text{ picocuries/litre}}} \quad + \quad 4\%$$

Source Kind:

$$\frac{1.352,17 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = \underline{\underline{946,9 \text{ picocuries/litre}}} \quad + \quad 5\%$$

B) Teneur en radon²²² des gaz des sources de Mondorf-les-Bains.

Les gaz en excès dans les eaux de Mondorf s'accumulent, en partie, en divers endroits de la tuyauterie de captage.

Des difficultés d'ordre technique nous ont amené à limiter le nombre des analyses à 3 analyses pour chaque source.

Date de l'analyse: 25.9.61

Température du gaz: 20°C

Pression barométrique: 764 mm de Hg.

Gaz: Source Adélaïde désint./15 min./ 500 ml.	Gaz: Source Kind. désint./ 15 min./ 500 ml.
171.560	60.614
169.858	66.479
168.126	61.342
Moyenne: 169.848	Moyenne: 62.812

Rn²²² des gaz de la Source Adélaïde: (conditions normales, 0°C,
760 mm. de Hg)

$$\frac{169.848 \times 2 \times 100}{4.760 \times 0,9366} = \underline{\underline{7612 \text{ picocuries/litre de gaz}}} \pm 4,5 \%$$

Rn²²² des gaz de la source Kind (conditions normales, 0°C,
760 mm. de Hg) :

$$\frac{62.812 \times 2 \times 100}{4.760 \times 0,9366} = \underline{\underline{2780 \text{ picocuries/litre de gaz}}} \pm 5 \%$$

C) Teneur en radon²²² des eaux de Plombières.

Pour des raisons techniques, nous n'avons qu'effectué 2 séries de prélèvements et de mesures. Il aurait été souhaitable, pour la précision des résultats, de procéder à des analyses plus nombreuses.

Nom de la Source	Date	Désint/15min 30 ml.d'eau	Moyenne	Résultats en picocuries/litre.
Collecteur Romain I	12.7.61 21.7.61	8.756 8.783 9.002	8.847	$\frac{8.847 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 6.195 \pm 4\%$
Source des Dames	12.7.61 21.7.61	14.788 13.279	14.033,5	$\frac{14.033,5 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 9.827 \pm 4\%$
Robinet Romain	12.7.61 21.7.61	9.466 10.004	9.735	$\frac{9.735 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 6.817 \pm 4,5\%$
Source Alliot	12.7.61 21.7.61	18.831 20.572 19.838	19.747	$\frac{19.747 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 13.828 \pm 4\%$
Source Savonneuse	12.7.61 21.7.61	15.658 14.483	15.070,5	$\frac{15.070,5 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 10.553 \pm 4\%$
Source Castalie (Babel)	12.7.61 21.7.61	18.653 17.850	18.251,5	$\frac{18.251,5 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 12.781 \pm 4\%$
Source Yoccope	12.7.61 21.7.61	25.507 25.513	25.410	$\frac{25.410 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 17.794 \pm 4\%$
Galerie des Savonneuses	12.7.61 21.7.61	2.052 2.680	2.366	$\frac{2.366 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 1.656 \pm 6\%$
Source des Capucins	12.7.61 21.7.61	1.659 1.746	1.702,5	$\frac{1.702,5 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = 1.192 \pm 6\%$

D) Teneur en radon²²² de l'étuve romaine (chambre à vapeurs) de Plombières.

Cette chambre à vapeurs, alimentée par l'eau chaude du Robinet Romain sert aux malades, pour prendre des bains de vapeurs.

Le brouillard épais remplissant cette chambre nous a incité à aspirer ces vapeurs à travers un desséchant (Ca Cl_2), avant d'introduire les gaz dans le ballon scintillateur, ceci afin d'éviter une diminution du rendement de la mesure par suite de l'absorption des rayons α par la vapeur d'eau.

Date de la mesure	Activité: désint/15 min/500 ml	Résultat en picocuries/litre
12.7.1961	2.548	$\frac{2.548 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 500} = 107 \pm 7 \%$
25.7.1961	3.127	$\frac{3.127 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 500} = 131 \pm 6,5\%$

E) Teneur en radium²²⁶ des eaux de Mondorf-les-Bains:

10 échantillons de la source Adélaïde et de la source Kind, prélevés à des époques différentes, ont été analysés.

Date du prélèvement	Heure	Date de la mesure	Source Adélaïde désint/15min/30ml	Source Kind désint/15min/30 ml.
7.6.1960	18	7. 6.1960	431,5	I22
I.7.1960	I4	7. 9.1960	493	I46
			470	I25
			492	I37
			542	I42
			499	I32
2.8.1960	6	28.10.1960	425	I52
			448	I65
I6.3.1961	II	30. 5.1961	478,5	I36
			435,5	I47
		Moyenne:	471,45	I40,4

Source Marie-Adélaïde: $\frac{471,45 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = \underline{\underline{330,1 \text{ picocuries/litre } \pm 5,5\%}}$

Source Kind : $\frac{140,4 \times 1.000 \times 100}{4.760 \times 30} = \underline{\underline{98,3 \text{ picocuries/litre } \pm 7,5\%}}$

F) Teneur en radium²²⁶ des dépôts ferrugineux⁽¹⁾ des eaux de Mondorf.

Nous avons analysé 4 échantillons de dépôt de la source Adélaïde, prélevés à des endroits différents et 2 échantillons de dépôt de la source Kind.

Date du prélèvement: 7. 9.1961.

Date de la mesure : 25.10.1961.

Dépôt : Source Adélaïde désint./15 min./0,3 g.	Dépôt: Source Kind désint./15 min./ 0,3 g.
11.880 (2)	4.391
8.489	4.677
9.586	
7.015	
Moyenne: 9.242,5	Moyenne: 4.534

Dépôt: Source Marie-Adélaïde: $\frac{9.242,5 \times 10 \times 100}{3 \times 4.760} = 647,2 \text{ picocuries/g} \pm 3,8\%$

Dépôt: Source Kind : $\frac{4.534 \times 10 \times 100}{3 \times 4.760} = 317,5 \text{ picocuries/g} \pm 5\%$

- (1) Les dépôts ont été dissous dans l'acide nitrique 10 N. La solution obtenue a été analysée de la même façon que les eaux minérales.
- (2) La différence entre les différents résultats pour les dépôts d'Adélaïde peut s'expliquer par la non-homogénéité des dépôts.

G) Teneur en radium²²⁶ des eaux de Plombières.

Au moyen de deux prélèvements effectués le 27.II.60 et le 12.7.1961, nous avons fait une série d'analyses de Ra²²⁶ dans les eaux de Plombières. Nous n'avons pas jugé utile de faire un plus grand nombre d'analyses, vu les activités faibles de Ra²²⁶ dans ces eaux.

Nom de la Source	Bruit de fond du ballon dés./15 min.	Activité + bruit de fond dés./15min./ 30ml d'eau	Activité nette dés./15min/ 30 ml.	Résultat en picocuries/ litre	Précision.
Collecteur Romain 1	I4	I5			
	I5	I5			
	I2	I3	2,0	< 2,5	
	I5	I6			
Source des Dames	I8	24			
	23	25	2,0	< 4,3	
	31	30			
Robinet Romain	I6	I5			
	I5	I9			
	25	35	2,0	< 3,6	
	24	20			
Source Alliot	I9	43			
	23	20			
	23	26	8	5,8	+ 47 %
	25	25			
	26	44			
Source des Savonneuses	I8	I8			
	22	24			
	28	40	7,5	5,2	+ 52 %
	25	41			
Source Castalie (Babel)	I9	25			
	23	28			
	I7	I8	4	< 4,6	
	23	26			
Source Joccope	I9	I9			
	I8	25	5	< 6	
	I6	25			
Galeries des Savonneuses	I5	46,5			
	I7	41,5			
	I3,5	32,5	24,2	I7,7	+ 20%
	9,5	31,5			
Sources des Capucins	9	I7			
	8	8			
	24	20	2	< 4,7	
	5	8			

- CHAPITRE VII -

DOSAGE DU PLOMB ^{210} (RAD)

En raison des fortes activités de Rn^{222} présentes dans les eaux minérales analysées, il est logique de rechercher et de doser le Pb^{210} , produit de décroissance indirecte du Rn^{222} , dans ces mêmes eaux.

I - Principe de dosage (15, 1, 2, 30).

A) Séparation chimique.

Nous choisissons l'extraction liquide-liquide en utilisant la dithizone en solution chloroformique comme liquide extracteur. La dithizone ou diphénylthiocarbazone donne, avec de nombreux ions métalliques, des dithizonates colorés peu solubles dans l'eau, mais solubles dans des solvants organiques comme le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Les complexes se forment principalement d'après la formule:



Dans des conditions particulières de PH et en présence d'agents masquants, il est possible d'extraire certains métaux ou certains groupes de métaux. Ainsi, en solution basique et en présence de cyanure alcalin (agent complexant), il est possible d'extraire sélectivement, par la dithizone, des traces de Pb^{++} , de Bi^{+++} , de Tl^+ , de Sn^{++} et de Po (I5). Donc, nous extrayons par la dithizone avec le plomb ^{210}Pb encore d'autres isotopes radioactifs, c'est-à-dire, tous les isotopes du Pb, du Bi, du Tl et du Po. (L'étain n'a pas d'isotope radioactif naturel).

B) Measure physique.

Nous mesurons indirectement l'activité du Pb^{210} , émetteur β de faible énergie (0,018 MeV), grâce à son descendant le Bi^{210} , émetteur β de 1,17 MeV, après que l'équilibre radioactif entre ces deux éléments se soit établi (30 jours). A ce moment, nous mesurons spécifiquement le Bi^{210} .

En effet, les isotopes radioactifs à période courte, notamment le Po^{218} , le Pb^{214} , le Bi^{214} , le Po^{214} , le Tl^{210} , le Po^{215} etc.. (voir pages IO3 & IO 4) ont atteint au bout de 30 jours des activités très voisines de 0.

En raison de leur énergie très faible (0,018 Mev), les rayons β du Pb^{210} ne sont pas mesurés par notre appareil de mesure.

Les rayons α (5,35 Mev) du Po^{210} sont arrêtés par une couche absorbante d'une équivalence en Al de 5 mg/cm².

II - Séparation chimique du Pb^{210} .

A) Concentration des eaux minérales.

Comme dans beaucoup d'eaux minérales on trouve de faibles activités de Pb^{210} , nous avons d'abord envisagé de concentrer l'eau minérale:

1) Concentration par évaporation après avoir amené l'eau à une concentration d'acide nitrique de 3% et après avoir ajouté 20 g d'acide citrique par litre d'eau. Cependant, dans les eaux riches en sels de Ca, comme les eaux de Mondorf par exemple, nous n'avons pu éviter une précipitation à PH9. (PH nécessaire à l'extraction du plomb par la dithizone).

2) Concentration par évaporation en présence d'EDTA^(x). Nous avons ainsi évité une précipitation à PH9; mais ultérieurement la dithizone n'extrayait plus le Pb, le Bi et le Po.

3) Nous avons essayé la précipitation du Pb^{210} dans 1 litre d'eau minérale, après avoir ajouté 10 mg de Pb entraîneur, par le thio-acétamide en présence du sulfate de cuivre en espérant que le sulfure de cuivre formé pourrait entraîner le plomb. Le rendement a été de 70%. Il n'a donc pas été très satisfaisant.

4) La précipitation du plomb sous forme de chromate de plomb, en milieu acétique, n'a donné qu'un rendement médiocre de 65%.

5) Nous avons eu un rendement voisin de 100 % en précipitant le plomb par l'acide sulfhydrique à PH 2,5.

(x) éthylènediaminetétracétique.

Conditions opératoires:

Etalon: Nous avons introduit 1 ml d'une solution étalonée de Pb^{210} en équilibre avec ses descendants et 1 ml de vieux plomb^(x) (5 mg) dans une coupelle en acier inoxyuable. Nous avons évaporé le liquide à l'étuve.

1° échantillon: Nous avons mis la même quantité de Pb^{210} et d'entraîneurs dans 1000 ml d'eau. Nous avons amené le PH à 2,5 par l'acide chlorhydrique, fait barboter SH_2 dans le liquide, filtré et mis le filtre dans une coupelle que nous avons séchée à l'étuve.

2° échantillon: Nous avons aussi traité un échantillon identique, chargé en plus de 2g de phosphate disodique, de 2g de chlorure de calcium et de 5g de citrate d' NH_4 , par SH_2 .

Résultats des mesures:

étalon	= 1124 imp./min.
1er échantillon	= 1127 imp./min.
2° échantillon	= 1144 imp./min.

Conclusion: SH_2 précipite le Pb quantitativement, même en présence de phosphate de sodium et de chlorure de Ca. La concentration du plomb par précipitation du sulfure de plomb est donc une méthode susceptible d'être d'une grande utilité lors du dosage du plomb radioactif dans beaucoup de milieux aqueux d'origine biologique ou minérale. Le sulfure de plomb, ainsi formé, pourra ensuite être solubilisé par l'acide nitrique et être soumis à l'extraction par

(x) Cette précaution de prendre comme plomb entraîneur du vieux plomb, s'impose du fait que le plomb récemment extrait du minerai contient toujours du plomb radioactif (RaD).

Nous avons à notre disposition une boîte en plomb, vieille de 160 années, que nous avons dissoute dans de l'acide nitrique. Du nitrate de Pb chimiquement pur a été obtenu par cristallisation fractionnée.

la dithizone.

Malgré tous les avantages qu'offre la méthode de concentration du Pb^{210} par l'acide sulfhydrique, elle aboutit à une méthode de dosage très longue. C'est pour cette raison que nous avons préféré extraire le Pb^{210} directement sur une grande quantité d'eau, sans concentration préalable. Cette manière de procéder n'entraîne d'ailleurs d'aucune façon la nécessité d'utiliser de fortes quantités de dithizone et de chloroforme.

B) Extraction du Pb^{210} :

I) Réactifs utilisés ^(x) :

- 1- Solution de citrate d' NH_4 à 50 %.
- 2- Solution de NaCN à 25 %.
- 3- Solution d'hydroxylamine ClH à 10 %.
- 4- Solution de nitrate de Pb de 160 années d'âge (5 mg/ml)
- 5- Bleu de thymol, 0,1% en solution alcoolique, dont la coloration jaune vire au bleu vers PHg.
- 6- Ammoniaque.
- 7- Solution dithizonique de 0,1 % dans du chloroforme, fraîchement préparée.
- 8- Solution d'acide nitrique 1N.

L'utilisation de quelques-uns de ces réactifs appelle les remarques suivantes:

- Le citrate d'ammonium est nécessaire pour éviter la précipitation des cations du groupe de l'ammoniaque (principalement du fer) (16). Il empêche ou retarde en plus la précipitation des phosphates alcalino-terreux lorsqu'on passe en milieu alcalin (30).

(x) tous les réactifs sont de qualité RP pour analyse ou de qualité Merck pour analyse.

- Le cyanure de sodium masque la présence du Zn, Ni, Co et Mn (3).

- Le chlorhydrate d'hydroxylamine réduit les oxydants qui pourraient oxyder la dithizone (16).

- Notre choix s'est porté sur le chloroforme, plutôt que sur le tétrachlorure de carbone, parce que les dithizonates, comme la dithizone elle-même, sont plus solubles dans le chloroforme que dans le tétrachlorure de carbone (68).

- 12,5 mg de dithizone équivalent à peu près à 5 mg de plomb. Donc, avec 60 mg de dithizone par extraction, nous avons une marge de sécurité suffisante pour extraire tout le plomb de l'échantillon.

- Nous omettons normalement d'ajouter du bismuth entraîneur car l'extraction du plomb est ralentie par la présence de bismuth.

2) Mode opératoire: Dans une ampoule à décantation de 1 litre de capacité, introduire 800 ml d'eau à analyser. Ajouter 10 ml de la solution de citrate d'ammonium, 2 ml de la solution de cyanure de sodium^(x), 2 ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1 ml de la solution de nitrate de plomb et 0,5 ml de bleu de thymol. Par addition d'ammoniaque, amener le PH à 9. Ajouter 15 ml de la solution dithizonique, agiter pendant 1 minute. Laisser se séparer les 2 phases. Recueillir la phase organique dans un bécher. Recommencer l'extraction par une nouvelle portion de solution dithizonique. Faire en tout 4 extractions à la dithizone et réunir les solutions dithizoniques.

(x) Il y a là un problème de protection: Il est entendu qu'il faut éviter d'aspirer cette solution par la bouche.

La dernière portion de dithizone reste colorée en vert et n'a plus la coloration rouge-vineuse du dithizonate de plomb.

Rejeter ensuite la phase aqueuse. Laver l'ampoule à l'eau bidistillée. Introduire la phase organique contenant le plomb dans l'ampoule à décantation pour le faire passer en phase aqueuse au moyen d'une solution d'acide nitrique I N.^(x) Ajouter 20 ml d'une solution d'acide nitrique I N dans l'ampoule à décantation après avoir rincé au moyen de cette solution le bécber qui contenait la solution chloroformique de dithizone. Agiter pendant 30 secondes. Attendre la séparation des deux phases. Introduire la phase organique dans le bécber utilisé précédemment. La phase aqueuse est reçue dans une capsule antigrimpante en verre. Faire en tout 3 extractions à l'acide nitrique I N et réunir les solutions aqueuses. Faire évaporer la solution aqueuse dans l'étuve jusqu'à environ 1 ml et transvaser quantitativement l'extrait dans des coupelles en acier inoxydable de 2 ml en rinçant la coupelle antigrimpante 3 fois avec de l'eau bidistillée. Sécher les coupelles par évaporation à l'étuve. Faire la lecture au compteur à anti-coïncidence^(xx), 1 mois après l'extraction du plomb, avec interposition d'une couche d'aluminium pour absorber les ~~α~~ du Po.

(x) Remarque: Si on ne prenait pas le soin de faire passer le Pb de la phase organique en phase aqueuse, on aurait des difficultés lors de l'évaporation de la phase organique dans les coupelles en acier car la dithizone se carboniserait, et on n'aurait pas une couche homogène.

(xx) compteur Tracerlab, CE.I4.

III - Mesure physique.

a) Isotopes radionactifs extraits:

Dans les trois grandes familles radioactives naturelles (l'uranium, l'actinium et le thorium), les corps radioactifs suivants sont extraits avec le plomb ^{210}Pb (31).

1) Famille de l'uranium:

<u>Descendants du Rn^{222}</u>	<u>Isotopes</u>	<u>Période</u>	<u>Radiations</u>
RaA	Polonium 218	3,1 min.	α
RaB	Plomb 214	26,8 min.	β, γ
RaC	Bismuth 214	19,7 min.	β, γ
RaC'	Polonium 214	160 sec.	α
RaC''	Thallium 210	1,32 min.	β
RaD	Plomb 210	22 années	α, γ
RaE	Bismuth 210	5 jours	β
RaF	Polonium 210	138,4 jours	α
Tl	Thallium 206	4,19 min.	β
RaG	Plomb 206	stable.	

2) Famille de l'actinium:

<u>Membres</u>	<u>Isotopes</u>	<u>Période</u>	<u>Radiations</u>
AcA	Po 215	$1,83 \times 10^{-3}$ sec.	β
AcC'	Po 211	0,52 sec.	α
Bi 215	Bi 215	8 min.	β
AcC	Bi 211	2,16 min.	β
AcB	Po 211	36,1 min.	β
AcC''	Tl 207	4,79 min.	β
AcD	Pb 207	stable.	

3) Famille du thorium.

<u>Membres</u>	<u>Isotopes</u>	<u>Période</u>	<u>Radiations</u>
ThA	Po 216	0,158 sec.	β
ThB	Pb 212	10,6 heures	β
ThC	Bi 212	60,5 min.	β
ThC'	Po 212	3×10^{-7} sec.	α
ThC''	Tl 208	3,1 min.	β
ThD	Pb 208	stable.	

En étudiant la décroissance radioactive de ces différents isotopes, nous constatons que, si nous mesurons la radioactivité de l'échantillon extrait à la dithizone un mois après l'extraction, tous les isotopes radioactifs naturels extraits ont décréu, à l'exception du Pb^{210} , du Bi^{210} et du Po^{210} .

En effet, parmi les isotopes extraits de la famille de l'actinium, le Pb^{211} possède avec 36,1 minutes, la plus longue période; dans la famille du thorium, c'est le Pb^{212} qui a la période la plus longue (10,6 heures), dans la famille de l'uranium, il restera au bout d'un mois, le Pb^{210} , le Bi^{210} et le Po^{210} . Les deux premiers sont en plus, à ce moment, en équilibre radioactif. (Plus exactement 63/64 de l'équilibre est atteint). Le thallium²⁰⁶ n'interfère pas en pratique car il ne prend naissance à partir du Bi^{210} qu'à un taux négligeable (10^{-5} %). Tout compte fait, il nous suffira de mesurer les radiations β énergiques (1,17 Mev) du Bi^{210} en équilibre avec le Pb^{210} dont les β mous de 0,018 Mev ne sont pas comptés par notre installation de comptage. Les radiations α de 5,35 Mev du Po^{210} (descendant du Bi^{210}) sont absorbées par une couche d'aluminium (feuilles de mylar), d'une

épaisseur appropriée, qui laisse uniquement passer les β du Bi²¹⁰.

B) Elimination des radiations α du Po²¹⁰.

L'épaisseur de la couche de mylar nécessaire pour arrêter les α du polonium a été déterminée théoriquement d'après la formule de Friedländer et vérifiée expérimentalement.

D'après la formule donnée par Friedländer (31):

$$\frac{R_Z}{Ra} = 0,90 + 0,0275 Z + (0,06 - 0,0086 Z) \log \frac{E}{M}$$

R_Z = l'épaisseur de l'élément en question (Z) en mg/cm², capable d'arrêter les α du Po²¹⁰.

Ra = épaisseur de la couche d'air en mg/cm², capable d'arrêter les α du Po²¹⁰: $Ra = 4$ mg/cm² pour les α du Po²¹⁰.

Z = numéro atomique de l'élément en question: 13 pour l'aluminium.

E = énergie de la particule $\alpha = 5,35$ Mev pour le Po²¹⁰.

M = numéro massique de la particule $\alpha = 4$.

$$R_Z = [0,90 + 0,0275 \times 13 + (0,06 - 0,0086 \times 13) \log \frac{5.35}{4}] 4$$

$$R_Z = 5 \text{ mg/cm}^2.$$

Nous avons vérifié ce résultat théorique en appliquant une microgoutte d'une solution de polonium²¹⁰ sur une coupelle en acier inoxydable. Sur un joint de fibre s'adaptant extérieurement sur la coupelle, nous avons collé successivement 1, 2 et 3 feuilles de mylar de 1,12 mg/cm² d'épaisseur.

Nous avons utilisé un compteur à antioïncidences possédant 2 chambres Geiger-Müller en forme de cloche, à circulation d'hélium-probutane, pourvu de 2 fenêtres minces en mylar. Le

bruit de fond de l'appareil est environ de 2 imp./min.

Résultats des mesures:

	sans mylar	1 feuille de mylar	2 feuilles de mylar	3 feuilles de mylar
Po ²¹⁰	72 imp./min.	58 imp./min.	15 imp./min.	1,6 imp./min.
	620 imp./min.	496 imp./min.	128 imp./min.	1,7 imp./min. = mouvement propre de l'appareil.

Donc, 3 feuilles de mylar de 1,12 mg/cm²/feuille arrêtent tous les α du Po²¹⁰ dans notre installation de comptage. Dans l'absorption des α intervient aussi la fenêtre en mylar de 0,9 mg/cm² du tube Geiger lui-même. De même intervient la couche d'air entre l'échantillon et la fenêtre, qui est dans notre cas de 0,8 cm.

En faisant le total des couches absorbantes dans notre installation de comptage, nous relevons:

- 1) l'épaisseur des 3 feuilles de mylar:
 $3 \times 1,12 \text{ mg/cm}^2 = 3,36 \text{ mg/cm}^2$
 - 2) l'épaisseur de la fenêtre de mylar : $= 0,9 \text{ mg/cm}^2$
 - 3) 0,8 cm d'air (temp.: 15°) correspondant
à $0,8 \times 1,226 = 0,9808 \text{ mg/cm}^2$ d'air et
à une absorption de $0,79 \text{ mg/cm}^2$ d'aluminium (31).
 $= \underline{0,79 \text{ mg/cm}^2}$
- Total: $5,05 \text{ mg/cm}^2$

Donc, le résultat théorique et le résultat pratique coïncident d'une manière satisfaisante.

Les radiations β du Bi²¹⁰ de 1,17 Mev ne sont pratiquement pas arrêtées par les 3 feuilles de mylar interposées. (L'absorp-

tion n'est que de l'ordre de 10^{-8}).

Nous avons en effet vérifié le rendement de notre compteur pour les β du Bi^{210} , avec les feuilles d'aluminium interposées, au moyen d'une source étalonnée de Ra D en équilibre radioactif avec ses descendants, et nous avons trouvé un rendement de 25,1%; ce qui correspond au rendement normal de notre appareil pour des β de cet ordre d'énergie.

IV - Contrôle de la méthode.

A) Rendement de la méthode.

Pour évaluer le rendement de l'extraction du plomb par la dithizone, nous avons constitué 3 étalons de Pb^{210} en introduisant dans 3 coupelles en acier, 10^{-9} g de Pb^{210} , ainsi que 5 mg de plomb entraîneur.

Nous avons ensuite chargé 3 échantillons d'eau distillée (800 ml) de 10^{-9} g de Pb^{210} et d'entraîneur, et procédé à l'extraction du plomb dans les conditions opératoires indiquées.

Résultats des mesures au bout d'un mois d'attente:

	<u>étalon</u>	:	<u>échantillon</u>
1	531 imp./min.	:	595 imp./min.
2	610 imp./min.	:	552 imp./min.
3	570 imp./min.	:	617 imp./min.

Conclusion: Le rendement d'extraction est voisin de 100 %.

Remarque:

Si, au lieu de faire évaporer la solution aqueuse contenant le plomb extrait, nous précipitons le Pb par SO_4H_2 9 N, nous séparons le Bi et le Po du Pb, et nous pouvons suivre la croissance

^{210}Bi dans l'échantillon du Pb^{210} . Mais dans ce cas le rendement n'est que de 80 %.

B) Absence d'extraction du radium²²⁶.

Mode opératoire: Nous avons extrait le Pb par la méthode énoncée ci-dessus après avoir ajouté dans l'ampoule à décantation $0,4 \times 10^{-10}$ c de radium²²⁶.

L'extrait chloroformique a été traité par NO_3H (I N) pour faire passer le plomb de la phase organique en phase aqueuse. La phase aqueuse a été introduite quantitativement dans une ampoule de verre qui, après avoir été scellée, a été conservée pendant un mois. Le dosage du Ra^{226} a été effectué par la méthode du radon.

Nous avons fait accompagner le dosage de cet échantillon en radium d'un étalon de Ra de $0,4 \times 10^{-10}$ c scellé de la même façon que l'échantillon.

Résultats: étalon : 1750 imp./15 min.

échantillon : 13 imp./15 min.

mouvement propre de l'appareil: 15 imp./15 min.

Conclusion: Le radium n'est donc pas extrait avec le Pb^{210} dans les conditions opératoires indiquées.

C) Absence d'extraction de l'uranium.

Mode opératoire: Faire une extraction de plomb à la dithizone après avoir ajouté dans l'ampoule à decanter 1 mg d'U (sous forme de nitrate d'uranyle). Mesurer l'activité de l'échantillon extrait et introduit dans une coupelle en acier, après séchage, dans les

conditions usuelles de comptage.

Résultats: L'échantillon montrait une activité nette de 4 imp./min.

Conclusion: 1 mg. d'U contamine le Pb^{210} extrait par 4 imp./min. Cela signifie qu'en pratique, l'interférence est négligeable puisque les eaux contiennent moins de 10 γ d'U par litre. En effet, 10 γ d'uranium donneront après extraction à la dithizone une activité de 0,04 imp./min., activité qui se situe dans la limite de précision de la mesure.

D) BURTON et STEWART (15) ont constaté, lors des dosages de Ra D et de Ra E dans les poussières atmosphériques, que les produits de fission d'une explosion atomique datant de 2 ans ne sont pratiquement pas extraits par la solution dithizonique. L'activité de l'échantillon des produits de fission, soumis à l'analyse, était de l'ordre de 10.000 imp./minute. L'échantillon extrait à la dithizone n'avait plus qu'une activité de $5 \pm 2,5$ imp./min. (0,05 %). Si on tient compte du nombre élevé de substances radioactives composant un mélange de produits de fission de 2 ans, et si on tient compte de la présence possible d'étain, de thallium, de plomb, de bismuth et de polonium radioactifs, qui ont alors été extraits par la dithizone, nous avons une preuve certaine de la grande spécificité de la méthode employée pour doser le Ra D.

V - Résultats obtenus pour les eaux de Mondorf et de Plombières.

Les analyses se rapportant au Pb^{210} ont été effectuées aussitôt après le prélèvement des eaux. Nous avons voulu éviter ainsi une erreur d'interprétation due à la concentration du Pb^{210} à partir de la désintégration du Rn^{222} dans les eaux conservées en récipients fermés.

Pour obtenir la concentration en Pb^{210} des eaux analysées, nous avons procédé de la façon suivante:

- Après adjonction de 5 mg de vieux plomb à l'échantillon, nous avons procédé à l'extraction du Pb^{210} , monté les couches actives et mesuré l'activité de Bi^{210} au bout d'un mois dans les conditions précédemment décrites.

- Nous avons réalisé des étalons de référence en préparant des couches d'épaisseur identique au moyen d'une quantité connue d'une solution étalonnée de Pb^{210} (x) et de 5 mg de vieux plomb.

Un calcul élémentaire nous a fourni la teneur en Pb^{210} des eaux analysées. (La méthode pour calculer la précision de la mesure est rapportée en annexe 9).

A) Teneur en Pb^{210} des eaux de Mondorf-les-Bains.

Les activités mesurées étant très faibles, l'erreur statistique des comptages est évidemment plus élevée. Mais, si nous avons pu avoir des résultats significatifs en Pb^{210} des eaux analysées, c'est en partie grâce à l'appareil à anticoïncidences utilisé.

Les eaux analysées étant très pauvres en Pb^{210} , nous nous

(x) L'étalonnage du Pb^{210} a été effectué par le Centre Nucléaire d'Amersham, Angleterre.

sommes contenté d'une seule analyse par source.

Source	Activité en désint./min.	Activité en picocuries/l.	Précision 95 %
Marie-Adélaïde	0,7	1,6	+ 41 % - 41 %
Kind	0,5	1,1	+ 58 % - 58 %

B) Teneur en Pb^{210} des eaux de Plombières:

Les activités en RaD des eaux de Plombières étant du même ordre de grandeur que celles des eaux de Mondorf, les mêmes remarques sont valables.

Sources	Activité en désint./min.	Activité en picocuries/l.	Précision de comptage 95 %
Collecteur Romain I	0,9	2	+ 40 % - 40 %
Source des Dames	0,8	1,8	+ 44 % - 44 %
Robinet Romain	0,7	1,6	+ 40 % - 40 %
Source Alliot	0,6	1,3	+ 63 % - 63 %
Source Savonneuse	1,4	3,1	+ 33 % - 33 %
Source Castalie (Babel)	0,9	2	+ 39,5 % - 39,5 %
Source Yoccope	3	6,7	+ 20 % - 20 %
Galerie des Savonneuses	0	< 1,0	
Source des Capucins	0,3	< 1,7	

- CHAPITRE VIII -

CONCLUSION GENERALE.

A) MONDORF-les-BAINS:

L'analyse radiochimique des eaux, des gaz et des dépôts ocre de la source Marie-Adélaïde et de la source Kind a donné les résultats suivants:

Isotope	Eau min. Adélaïde	Eau min. Kind	Dépôt ocre Adélaïde	Dépôt ocre Kind	Collecteur de gaz Adélaïde	Collecteur de gaz Kind
Ra ²²⁶	330 pc/l ± 5,5 %	98 pc/l ± 7,5 %	647 pc/g ± 4 %	317 pc/g ± 5 %		
Rn ²²²	3065 pc/l ± 4 %	947 pc/l ± 5 %			7612 pc/l ± 4,5 %	2780 pc/l ± 5 %
U ^{nat}	9 µg/l ± 10 %	3 µg/l ± 10 %	6 µg/g ± 10 %	8 µg/g ± 10 %		
Th ^{nat}	<2 µg/l	<2 µg/l	<2 µg/g	<2 µg/g		
Pb ²¹⁰	1,5 pc/l ± 40 %	1 pc/l ± 60 %				
K ⁴⁰	89 pc/l ± 5 %	89 pc/l ± 5 %	0,5 pc/g ± 5 %	0,3 pc/g ± 5 %		

Remarque: La précision des résultats est exprimée en erreur 95 %,
erreur liée aux variations statistiques des mesures.

Ces résultats appellent les remarques suivantes:

1) Les teneurs en U^{nat} , en Th^{nat} et en Pb^{210} sont très faibles et du même ordre de grandeur que celles des eaux de consommation courante.

2) Les concentrations en Ra^{226} et en Rn^{222} de ces sources sont relativement élevées et très différentes de ceux d'une eau superficielle ou profonde habituelle.

3) Les teneurs en Ra^{226} , en Rn^{222} et en U^{nat} des eaux de la source Marie-Adélaïde sont approximativement trois fois plus élevées que celles de la source Kind.^(x)

4) Les concentrations de ces éléments paraissent stables au cours du temps, comme le prouvent les analyses effectuées à des saisons et à des heures différentes.

5) Une comparaison avec les résultats antérieurs se limite nécessairement au Ra^{226} et au Rn^{222} par d'HUART et GUEBEN.

La concordance entre leurs résultats et les nôtres est satisfaisante. (Voir tableau 2).

(x) Ce fait apparaît à première vue comme une anomalie. En effet les deux sources sont très rapprochées (distantes d'environ 100m); elles sont alimentées l'une et l'autre par le grès bigarré; leur composition chimique et leurs propriétés physiques sont pratiquement identiques.

Comme on ne peut guère retenir l'hypothèse d'une dilution de la source Kind par de l'eau superficielle en raison de la minéralisation et de la température identique des deux sources, il semble qu'on pourrait incriminer une concentration radioactive différente des roches des zones d'alimentation qui se trouvent d'ailleurs à des profondeurs différentes.

TABLEAU 2

Isotope	d'HUART	GUEBEN	KAYSER
Rn ²²² dans l'eau Kind	1213 pc/l	1092 pc/l	947 pc/l
Rn ²²² dans l'eau Marie-Adélaïde		2548 pc/l	3065 pc/l
Ra ²²⁶ dans l'eau Kind	60,6-97 pc/l		98 pc/l.

Au point de vue pharmacologique, l'examen des résultats précités nous amène à formuler les considérations suivantes:

1) L'action thérapeutique des eaux de Mondorf n'est pas liée (à la lumière de nos connaissances actuelles) à l'activité radioactive du thorium naturel, du plomb 210 et de l'uranium naturel contenus dans ces eaux, ceci en raison de leur concentration très faible.

2) Si on essaye de relier l'action thérapeutique de ces eaux, sur le rhumatisme chronique, à la présence d'un élément radioactif c'est certainement du côté du radium²²⁶ et du radon²²² qu'il faudrait orienter les recherches.

Des études plus poussées sont cependant nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Dans cet ordre d'idées, une étude sur la résorption et l'élimination digestive du radium²²⁶, chez des curistes, serait

digne d'intérêt.

3) La nature des eaux de Mondorf est en définitive, par sa composition chimique et par sa composition radioactive, une eau typiquement médicinale. Elle a d'ailleurs de tout temps été considérée comme telle. Ses propriétés gustatives à elles seules, défendent d'ailleurs son utilisation comme eau de table.

Une cure prolongée, soit par ingestion de quantités importantes d'eaux, soit par inhalation des gaz, ne devrait se faire que sous contrôle médical en raison de la haute teneur en principes actifs de ces eaux.

4) Les dépôts ocre, utilisés en application externe, émettent des radiations α , β et γ , provenant surtout du radium²²⁶ et de ses descendants.

En ce qui concerne la dose de rayonnement émise à la surface externe des dépôts actifs sous la forme où ils sont utilisés, c'est-à-dire, conditionnés à raison de 1250g dans des sachets en plastic, eux-mêmes entourés d'une toile fine, il y a lieu de faire les remarques suivantes:

- Les rayons α sont absorbés par la membrane de plastic et la toile entourant la source active et ne pénètrent pas dans l'organisme.

- La dose de rayonnement β absorbée au niveau de la peau (sur quelques mm de profondeur) a pu être estimée avec une approximation suffisante. Cette dose est voisine de 1 mrad ^(x)/24 heures (annexe II).

(x) Le rad est l'unité de dose absorbée. Il correspond à une absorption d'énergie de 100 ergs/gramme.
Le mrad est la millièème partie du rad.

- La dose d'exposition aux rayons γ a été évaluée à l'aide de deux séries de 6 petites chambres d'ionisation. La dose d'exposition est comprise entre 0,5 à 1 mroentgen/24 heures.(Annexe IO).

La dose distribuée par une telle application est donc relativement faible, compte tenu du temps d'application qui est inférieur à 60 minutes.

B) Plombières :

Les résultats des analyses radiochimiques des eaux minérales de Plombières sont résumés dans le tableau suivant:

Nom de la source	Ra ²²⁶ picoc./l.	Rn ²²² picoc./l.	U nat. μ g/l + 10%	Th ^{nat} μ g/l	Pb ²¹⁰ picoc./l	K ⁴⁰ picoc./l ± 5%
Collecteur Romain I	< 2,5	6195 ± 4%	1,5	< 2	2 ± 40%	3,8
Source des Dames	< 4,5	9827 ± 4,5%	3,2	< 2	2 ± 44%	3,9
Robinet Romain	< 3,5	6817 ± 4 %	0,4	< 2	1,5 ± 40%	6,5
Source Alliot	6 ± 47%	13828 ± 4 /	0,6	< 2	1 ± 63%	1,3
Source des Savonneuses.	5 ± 52%	10553 ± 4%	3,4	< 2	3 ± 33%	2,6
Source Castalie (Babel)	< 4,5	12781 ± 4%	0,2	< 2	2 ± 39,5	1,1
Source Yoccope	< 6	17794 ± 4%	0,25	< 2	7 ± 20%	3,7
Galerie des Savonneuses	18 ± 20%	1656 ± .6%	4,2	< 2	< 1,0	2,6
Source des Capucins	< 5	1192 ± 6%	2,6	< 2	< 1,7	1,1
Etuve Romaine: (Chambre à vapeurs) 119 ± 7% picocuries/litre de radon ²²²						

Remarque: La précision des résultats est exprimée en erreur 95 %, erreur liée aux variations statistiques des mesures.

À la vue de ces résultats concernant les eaux de Plombières les remarques suivantes s'imposent:

1) Les eaux de Plombières contiennent comme élément radioactif caractéristique et à forte concentration, uniquement du radon²²².

Par ailleurs ces eaux sont très pures, tant du point de vue chimique que du point de vue radioactif.

En effet, ces eaux contiennent des quantités extrêmement faibles d' U^{nat} , de Th^{nat} , de Ra^{226} , de Pb^{210} et de K^{40} .

2) En ce qui concerne l'action thérapeutique de ces eaux, un rapprochement entre l'action régulatrice sur la motricité intestinale (travaux de SANTENOISE, MERKLEN et coll.) et la teneur en radon²²², peut être envisagé. D'autant plus que le radon, lorsqu'il est ingéré, exerce surtout une action locale au niveau du tube digestif.

La teneur en radon²²² de ces eaux demande certainement que les cures de boisson se fassent sous contrôle médical.

Plus spécialement, le traitement par inhalation de gaz purs, tels qu'ils se dégagent aux sources, ne doit être appliqué que dans des indications cliniques bien définies et pendant des temps bien déterminés en raison de l'action biologique importante du Rn^{222} au niveau de l'appareil respiratoire.

3) Ces eaux se prêtent parfaitement à l'embouteillage et à la consommation comme eau de table. Mais il faudrait dans ce cas, à notre avis, prendre soin de chasser, avant l'embouteillage des eaux, le radon²²² contenu dans les eaux. Cette précaution nous paraît fortement souhaitable à cause de la formation des descendants

du Rn^{222} , dont certains comme le Pb^{210} (période: 22 ans) et le Po^{210} (période: 138 jours), en prenant naissance dans les bouteilles stockées, pourraient avoir des effets biologiques indésirables lors de la consommation par le grand public.

Ainsi p. ex. l'eau de la source Joccope qui a une activité en radon²²² de 17794 pc/litre, donnera naissance, par décroissance complète du radon en bouteille fermée hermétiquement, à 8,5 pc/litre de Pb^{210} et autant de pc/litre de Bi^{210} et de Po^{210} . (Voir annexe I).

- CHAPITRE IX -

=====

A N N E X E I .

REMARQUES SUR LES CONCENTRATIONS MAXIMA ADMISSIBLES (CMA)

DES RADIOELEMENTS NATURELS

La Commission Internationale de Protection contre les Radiations (C.I.P.R.) (18) a fixé pour la plupart des radioéléments naturels et artificiels des Concentrations Maxima Admissibles (C.M.A.) dans l'eau de boisson et l'air en vue de la protection des personnes professionnellement exposées. Ces normes sont adoptées par la plupart des organismes internationaux et nationaux.

La C.I.P.R. recommande de réduire ces C.M.A. quand il s'agit de la protection de groupes particuliers de la population et de la population dans son ensemble.

En ce qui concerne les radioéléments, pour lesquels les gonades ou l'organisme entier constitue l'organe critique^(x), il y a lieu de considérer comme C.M.A. population le $I/100$ de la C.M.A. pour personnes professionnellement exposées pendant 168 h/semaine. Cette

(x) Organe critique: Organe dont l'atteinte par l'effet des radiations ionisantes est la plus importante.

réduction s'impose par suite de considérations génétiques.

En ce qui concerne les radioéléments pour lesquels l'organisme entier ou les gonades ne constituent pas l'organe critique, la C.I.P.R. recommande de réduire les C.M.A. population au 1/30 des C.M.A. pour personnes professionnellement exposées pendant 168 h/semaine.

En appliquant ces recommandations aux radioéléments qui nous intéressent ici, nous aurons les C.M.A. indiquées ci-dessous:

Radio-élément	Organe critique	C.M.A.dans l'eau de boisson pour personnes prof. expos.168 h/sem.	C.M.A.dans l'eau de boisson pr la population.
Ra ²²⁶	Système osseux	100pc/litre	3,3 pc/litre
Pb ²¹⁰	organisme entier + reins	1000pc/litre	10 pc/litre
PO ²¹⁰	rate	7000 pc/litre	233 pc/litre
U nat	tractus gastro-intestinal + reins	200.000pc/litre (=592 mg U nat./litre)	6666 pc/litre (19,73 mg Unat/lit.
Th nat.	système osseux	10000 pc/litre (=266,4 mg Thnat./litre)	333 pc/litre (=8,88 mg Th nat/lit.

En ce qui concerne le radon²²², la C.I.P.R. a seulement fixé une C.M.A. dans l'air inhalé, qui est de 10 pc/litre pour personnes professionnellement exposées et de 0,33 pc/litre pour la population dans son ensemble.

Application des recommandations de la C.I.P.R. aux eaux minérales.

L'application des C.M.A. aux eaux minérales, appelle quelques remarques générales:

1) Il convient de remarquer que normalement les eaux minérales ne sont pas bues exclusivement à raison de 2,2 litres par jour durant toute la vie, mais il faut cependant tenir compte du fait que certaines eaux minérales peuvent servir exclusivement à la préparation de la nourriture des nouveau-nés. En conséquence, il faudrait exiger que les eaux minérales vendues au public ne dépassent pas la C.M.A. population.

2) Comme dans les eaux minérales nous sommes normalement en présence d'un mélange de radioéléments, il faut tenir compte, d'après la C.I.P.R. de tous les éléments radioactifs présents pour calculer la Concentration Maximale Admissible. La formule ci-après est à appliquer dans ces cas:

$$(1) \quad \frac{a_1}{CMA_1} + \frac{a_2}{CMA_2} + \frac{a_3}{CMA_3} + \dots \leq 1$$

$\begin{matrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{concentrations des radioéléments dans l'eau de boisson} \end{array} \right.$

$\begin{matrix} CMA_1 \\ CMA_2 \\ \vdots \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{Concentrations Maximales Admissibles des différents} \\ \text{radio-éléments.} \end{array} \right.$

3) Dans les cas où un radionuclide donne naissance à un ou plusieurs produits de filiation radioactifs, le calcul de la C.M.A. de ce radionuclide est basé sur la considération que seul le parent entre dans l'organisme, mais que l'irradiation tient compte des énergies distribuées par le parent et les produits de filiation formés dans l'organisme. Le R_n^{220} et le R_n^{222} constituent une exception à cette règle. Les C.M.A. de ces derniers corps tiennent

compte de l'état d'équilibre avec leurs descendants, dans lequel ils existent normalement dans l'air.

Donc, dans un milieu naturel, où existe un mélange de radio-isotopes, il faut tenir compte des produits de filiation suivant la formule des mélanges (formule I) pour calculer les C.M.A. du mélange.

4) Pour ce qui est du thorium naturel, la Commission Internationale de Protection contre les Radiations (C.I.P.R.) (18) admet que le Th^{232} et le Th^{228} existent en équilibre radioactif au moment de l'absorption par l'organisme, et tous les autres descendants du Th^{232} sont considérés à part.

Mais la C.I.P.R. stipule que, lors du calcul de la dose distribuée par le thorium naturel incorporé, on tienne compte de tous les descendants du Th^{232} formés dans l'organisme.

Cet équilibre est d'ailleurs rompu très rapidement dans l'organisme car la plupart des descendants du Th^{232} ont des métabolismes qui diffèrent profondément de celui du thorium.

Malgré ces considérations, la C.I.P.R. admet que la dose distribuée par le thorium naturel incorporé tienne compte de tous ses descendants.

Cette position de la C.I.P.R. est dictée par le principe qu'il faut toujours envisager le cas le plus défavorable lorsqu'on manque d'informations précises.

D'après un usage établi depuis longtemps, la C.I.P.R. considère que le curie de thorium naturel correspond à $3,7 \times 10^{10}$ dés./sec. provenant du Th^{232} et $3,7 \times 10^{10}$ dés./sec. provenant du

Th²²⁸ (x).

5) En ce qui concerne l'uranium naturel, les règles adoptées par la C.I.P.R. sont semblables à celles du thorium naturel.

La valeur du curie d' U^{nat} correspond à $3,7 \cdot 10^{10}$ dés./sec. provenant de U^{238} , à $3,7 \cdot 10^{10}$ dés./sec. provenant de U^{234} et à $1,7 \cdot 10^8$ dés./sec. provenant de U^{235} (x).

Les Concentrations Maximales Admissibles de U^{nat} sont basées sur les considérations suivantes:

Au moment de l'absorption de U^{nat} par l'organisme, les 3 isotopes de U^{nat} sont présents; la dose distribuée dans l'organisme tient compte de tous les descendants formés dans l'organisme.

o
o o

(x) Cette restriction est paradoxale et contraire à la définition du curie ($3,7 \cdot 10^{10}$ dés./seconde).

Il est fortement souhaitable que cette notion d'exception de la valeur du curie, en ce qui concerne le thorium naturel et l'uranium naturel, disparaisse rapidement.

- A N N E X E 2 -

=====

DESCRIPTION DU FLUORIMETRE .

L'appareil se compose de 4 parties:

- 1) Une source lumineuse, composée d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression, émet un spectre de raies superposé à un spectre continu entre 2.200 et 40.159 $\text{\AA}^{\circ}$
- 2) Un système optique.
 - a) Un filtre de Wood à base d'oxyde de nickel, laisse passer une bande ultraviolette comprise entre 4300 et 3000 $\text{\AA}^{\circ}$ et centrée sur 3650 $\text{\AA}^{\circ}$
 - b) Les radiations ayant traversé le filtre en verre de Wood sont concentrées sur l'échantillon à mesurer par une lentille à quartz.
 - c) Les parois d'un réflecteur métallique poli canalisent le flux provenant des radiations, émises par fluorescence et diffusion moléculaire, vers un filtre de Wood qui sélectionne les radiations émises par fluorescence.
- 3) Le système de détection comprend un photomultiplicateur, un voltmètre à lampe et un galvanomètre.
- 4) Le passeur d'échantillon est composé de deux disques: Le premier porte sur sa périphérie 12 logements permettant de recevoir les nacelles de platine contenant l'échantillon à mesurer. Le deuxième disque permet de choisir

la position étalon. Un morceau de polythène se présente devant la source lumineuse et permet de régler l'appareil sur une position repère à l'aide d'un potentiomètre d'étalonnage.

o
o o

- A N N E X E 3 -

=====

DESCRIPTION DU SYSTEME DE CHAUFFAGE PERMETTANT LA FUSION DU FLUX

Ce système, utilisé au Commissariat de l'Energie Atomique, qui permet de réaliser un chauffage uniforme du flux, est constitué par une série de 10 becs Mecker (n° 0) disposés en cercle de 10 cm. de diamètre sur le plateau d'un bâti métallique.

Chaque série de 5 becs Mecker est reliée à une canalisation commune d'arrivée de gaz de ville. La pression du gaz est contrôlée par un manomètre.

Une platine, disposée à 1 cm. au-dessus des becs Mecker, est maintenue par un axe central relié à un moteur asynchrone. . La vitesse de rotation de la platine est de 12 tours par minute.

VERIFICATION DE DIFFERENTES METHODES DE SEPARATION DE TRACES DE
THORIUM DANS LES EAUX MINERALES

Ces méthodes ne se prêtant guère au dosage de traces de Th^{232} dans les eaux minérales, nous les avons abandonnées.

I) Méthode basée sur la séparation de thorium au moyen de résines anioniques :

Nous nous sommes basé sur la méthode décrite par DANON(21,22). Elle consiste à utiliser de la Dowex I, base quaternaire (styrène, 50 à 100 mesh). On y adsorbe le complexe nitrique de thorium au moyen d'une solution 7N NO_3H . Par cette méthode, on sépare le Th des terres rares, des alcalis, des alcalino-terreux, etc.. Il n'y a que quelques éléments qui sont adsorbés avec le thorium sur la résine. Parmi ces impuretés, les unes ne nous gênent pas lors de la coloration du thorium au moyen du thorin; les autres ne sont contenues dans les eaux minérales qu'en quantité négligeable. Les corps adsorbés avec le thorium (14) sont surtout: le Ru, le Mo, le Pa, l'U et le Zr. GRIMALDI et FLETCHER (35) ont recommandé l'acide mésotartrique comme agent masquant; ce qui permet de déterminer le thorium au moyen de thorin en présence de zirconium.

Nous avons essayé la désorption du thorium fixé sur la résine au moyen de $\text{ClH } 2,4\text{N}$, comme l'indique la méthode de DANON. La désorption du thorium n'a pas été totale (60 % - 75 %), même

après avoir fait passer sur la colonne 7 fois le volume de la résine, c'est-à-dire 200 ml de ClH 2,4 N. Aussi avons-nous préféré brûler pendant 48 h. à 500° la résine chargée de thorium. Mais nous n'avons pas pu mettre le résidu de la minéralisation en solution dans CL H O, I N, milieu requis pour effectuer la coloration du thorium au thorin, même après avoir traité le résidu par différents acides concentrés.

2) Extraction du thorium au moyen d'un mélange d'acétate d'éthyle-acétone:

Cette méthode de séparation préconisée par ANDJELKOVIC and RAJKOVIC (4) consiste à extraire le thorium par un mélange d'acétate d'éthyle-acétone (2 : 1), à partir d'une solution nitrique contenant du nitrate d'aluminium comme relargant.

En plus d'une quantité importante de nitrate d'aluminium extrait par le mélange organique et très gênant lors du dosage colorimétrique au moyen de thorin, le rendement d'extraction du Th était inférieur à 50 %.

3) Extraction du thorium au mésityloxyde:

Le mésityloxyde (58, 61) qui extrait le thorium d'une solution nitrique saturée en nitrate d'aluminium, extrait en même temps de fortes quantités de nitrate d'aluminium qui perturbent le dosage colorimétrique au thorin.

4) Extraction du thorium au cupferron:

L'extraction du thorium par le cupferron (19) en solution chloroformique ne convient pas au dosage du thorium dans les eaux

minérales du fait qu'il est normalement impossible de maintenir les sels d'un concentré d'une eau minérale en solution à PH_4 , PH qui est requis pour avoir un rendement d'extraction optimum.

Par ailleurs, une coprécipitation préalable du thorium, effectuée au moyen d'un sel insoluble de La, de Zr, ou de Fe, ne peut être envisagée du fait que le cupferron extrait des traces non négligeables de ces trois éléments qui interfèrent lors du dosage colorimétrique au thorin.

o
o o

- A N N E X E 5 -
=====

Etablissement de la formule générale qui permet de calculer le nombre d'atomes d'un fils radioactif au temps t , à partir du nombre connu d'atomes d'un parent au temps 0 et du nombre connu d'atomes du fils au temps 0.

Nous partons de la vitesse de désintégration d'un corps radioactif, qui est proportionnelle au nombre des atomes présents de ce corps:

$$(1) \quad - \frac{dN}{dt} = \lambda_N$$

Par intégration de cette dérivée, nous aurons :

$$(2) \quad \ln N = -\lambda t + a$$

a peut être déterminé à partir du cas limite :

$$N = N_0, \text{ si } t = 0 :$$

$$(3) \quad a = \ln N_0$$

En combinant (2) et (3), nous aurons :

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad \text{ou} \quad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Le parent décroît donc suivant: $N_I = N_I^0 e^{-\lambda_1 t}$

Le fils est formé à la vitesse avec laquelle le parent décroît: $\lambda_I \quad N_I$

D'autre part, le fils décroît à la vitesse: $\lambda_2 \quad N_2$

donc:
$$\frac{d N_2}{dt} = \lambda_I N_I - \lambda_2 N_2$$

ou (4)
$$\frac{d N_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_I N_I^0 e^{-\lambda_I t} = 0$$

Cette équation différentielle du premier degré a une solution de la forme: $N_2 = u v$, u et v étant des fonctions de t :

(5)
$$\frac{d N_2}{dt} = u \frac{d v}{dt} + v \frac{du}{dt}$$

Remplaçons (5) dans l'équation (4) :

$$u \frac{dv}{dt} = v \frac{du}{dt} + \lambda_2 uv - \lambda_I N_I^0 e^{-\lambda_I t} = 0$$

(6) ou:
$$u \left(\frac{dv}{dt} + \lambda_2 v \right) + v \frac{du}{dt} - \lambda_I N_I^0 e^{-\lambda_I t} = 0$$

Le choix de la fonction v est déterminé de façon à rendre nul le terme entre parenthèses, c'est-à-dire, le coefficient de u :

$$\frac{dv}{dt} + \lambda_2 v = 0$$

$$v = e^{-\lambda_2 t}$$

Par substitution de ce résultat dans l'équation (6) nous aurons:

$$e^{-\lambda_2 t} \frac{du}{dt} - \lambda_I N_I^0 e^{-\lambda_I t} = 0$$

$$du = \lambda_I N_I^0 e^{(\lambda_2 - \lambda_I) t} dt$$

$$u = \frac{I}{\lambda_2 - \lambda_I} N_I^0 e^{(\lambda_2 - \lambda_I) t} + C$$

(7) et
$$N_2 = u v = \frac{\lambda_I}{\lambda_2 - \lambda_I} N_I^0 e^{-\lambda_I t} + C e^{-\lambda_2 t}$$

La constante C est donnée si l'on considère la limite:
 $N_2 = N_2^0$ au temps 0

(8)
$$C = N_2^0 - \frac{\lambda_I}{\lambda_2 - \lambda_I} N_I^0$$

Remplaçons (8) dans (7):

$$N_2 = \frac{\lambda_I}{\lambda_2 - \lambda_I} N_I^0 (e^{-\lambda_I t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$$

- ANNEXE 6 -
Tableau d'accumulation en % du Rn222 à partir du Ra226

Jours	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
heures	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	16,5	30,4	41,9	51,5	59,6	66,3	71,8	76,5	80,4	83,6
2	1,5	17,8	31,4	42,8	52,3	60,2	66,8	72,3	76,9	80,7	83,9
4	2,5	19	32,4	43,6	53	60,8	67,3	72,7	77,2	81	84,1
6	4,4	20	33,4	44,5	53,7	61,3	67,7	73,1	77,5	81,3	84,4
8	5,8	21,4	34,4	45,3	54,4	61,9	68,2	73,5	77,9	81,5	84,6
10	7,2	22,6	35,4	46,1	55,1	62,5	68,7	73,9	78,2	81,8	84,8
12	8,6	23,8	36,4	46,9	55,7	63,1	69,2	74,2	78,5	82,1	85
14	10	24,9	37,4	47,7	56,4	63,6	69,6	74,7	78,9	82,4	85,3
16	11,3	26	38,3	48,5	57	64,2	70,1	75	79,2	82,6	85,5
18	12,7	27,1	39,2	49,3	57,7	64,7	70,5	75,4	79,5	82,9	85,7
20	14,7	28,2	40,1	50	58,3	65,2	71	75,8	79,8	83,1	85,9
22	15,3	29,3	41	50,8	58,9	65,7	71,4	76,1	80,1	83,4	86,1
0	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	20	21
2	86,3	88,6	90,5	92,1	93,4	94,50	95,40	96,19	96,80	97,33	97,77
4	86,5	88,8	90,6	92,2	93,5	94,56	95,48	96,23	96,85	97,37	97,81
6	86,7	88,5	90,8	92,3	93,6	94,66	95,54	96,28	96,90	97,41	97,84
8	86,9	89,1	90,9	92,4	93,7	94,74	95,61	96,34	96,95	97,44	97,87
10	87,1	89,3	91	92,5	93,79	94,82	95,68	96,38	96,99	97,49	97,90
12	87,3	89,4	91,2	92,6	93,80	94,80	95,74	96,45	97,0	97,53	97,94
14	87,5	89,6	91,5	92,7	93,90	94,97	95,81	96,50	97,08	97,59	97,97
16	87,7	89,7	91,4	92,8	94,0	95	95,87	96,55	97,12	97,60	98,00
18	87,9	89,9	91,6	92,9	94,1	95,1	95,93	96,61	97,17	97,64	98,03
20	88,1	90	91,7	93,1	94,2	95,20	95,97	96,68	97,21	97,67	98,06
22	88,3	90,2	91,8	93,2	94,3	95,27	96,0	96,72	97,25	97,71	98,09
22	88,5	90,3	91,9	93,3	94,4	95,34	96,1	96,76	97,29	97,74	98,11
0	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
2	98,14	98,45	98,71	98,92	99,10	99,25	99,37	99,479	99,56		
4	98,17	98,47	98,73	98,94	99,11	99,26	99,38	99,480			
6	98,20	98,49	98,74	98,95	99,12	99,27	99,39	99,49			
8	98,22	98,53	98,76	98,97	99,14	99,28	99,40	99,502			
10	98,25	98,55	98,78	98,98	99,15	99,29	99,41	99,509			
12	98,28	98,57	98,80	99,00	99,16	99,30	99,42	99,517			
14	98,30	98,59	98,82	99,01	99,18	99,31	99,40	99,52			
16	98,33	98,61	98,84	99,03	99,19	99,32	99,433	99,531			
18	98,35	98,63	98,85	99,04	99,20	99,33	99,44	99,538			
20	98,38	98,65	98,87	99,06	99,21	99,34	99,45	99,545			
22	98,40	98,67	98,89	99,07	99,22	99,35	99,46	99,549			
22	98,43	98,69	98,90	99,08	99,24	99,36	99,47	99,553			

- ANNEXE 7 -
Tableau de décroissance du R_n^{222} .
Valeurs du $e^{-\lambda t}$ en admettant $\lambda = 0,18131$ jours⁻¹, $T = 3,823$ jours.

Heures	0 jour	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	6 jours	7 jours	8 jours	9 jours	10 jours
0	1,00000	0,83418	0,69585	0,58047	0,48421	0,40392	0,33694	0,28107	0,23446	0,19558	0,16315
2	98500	82167	68542	57176	47695	39786	33189	27685	23094	19265	16070
4	97023	80935	67514	56319	46980	39190	32691	27270	22748	18976	15825
6	95569	79721	66502	55474	46275	38602	32201	26861	22407	18692	15592
8	94135	78526	65504	54642	45581	38023	31718	26459	22071	18411	15358
10	92724	77348	64522	53823	44898	37453	31242	26062	21740	18135	15128
12	91333	76188	63554	53016	44225	36891	30774	25671	21414	17863	14901
14	89964	75046	62602	52221	43562	36338	30312	25286	21093	17595	14677
16	88615	73921	61663	51438	42908	35793	29858	24907	20777	17332	14457
18	87286	72812	60738	50667	42265	35257	29410	24533	20465	17072	14241
20	85977	71720	59827	49907	41631	34728	28969	24165	20158	16816	14027
22	84688	70645	58930	49158	41007	34207	28535	23803	19856	16563	13817
Heures	11 jours	12 jours	13 j.	14 j.	15 j.	16 j.	17 j.	18 j.	19 j.	20 j.	21 jours
0	0,13610	0,11353	0,094701	0,078998	0,065898	0,054971	0,045855	0,038251	0,031908	0,026617	0,022204
2	13405	11182	93281	77813	64910	54146	45168	37678	31430	26218	21871
4	13204	11015	91882	76646	63937	53334	44490	37113	30959	25825	21543
6	13007	10850	90505	75497	62978	52535	43823	37556	30494	25438	21220
8	12811	10687	89147	74365	62033	51747	43166	36008	30037	25056	20901
10	12619	10527	87810	73250	61103	50971	42519	35468	29587	24681	20588
12	12430	10369	86494	72151	60187	50206	41881	34936	29143	24310	20279
14	12244	10213	85197	71069	59284	49454	41253	34413	28706	23946	19985
16	12060	10060	83919	70004	58395	48712	40634	33896	28276	23587	19676
18	11879	09909	82661	68954	57520	47982	40025	33388	27852	23233	19381
20	11701	09761	81421	67920	56657	47262	39425	32867	27434	22885	19090
22	11526	09614	80200	66901	55808	46553	38834	32394	27022	22542	18804
Heures	22 jours	23 jours	24 j.	25 j.	26 j.	27 j.	28 j.	29 j.	30 j.		
0	0,018521	0,015450	0,012888	0,010751	0,0089684	0,0074812	0,0062406	0,0052058	0,0043426		
2	18244	15219	12695	10590	88339	73690	61471	51277			
4	17970	14990	12505	10431	87014	72585	60549	50508			
6	17701	14766	12317	10275	85709	71497	59641	49751			
8	17435	14544	12132	10121	84424	70424	58746	49005			
10	17174	14326	11951	09969	83158	69368	57866	48270			
12	16916	14111	11771	09819	81911	68328	56998	47546			
14	16663	13900	11595	09672	80683	67304	56143	46833			
16	16413	13681	11421	09527	79473	66294	55301	46131			
18	16167	13486	11250	09384	78281	65300	54472	45439			
20	15924	13284	11081	09244	77107	64321	53655	44758			
22	15686	13085	10915	09105	75949	63356	52850	44087			

- A N N E X E 8 -

CALCUL DE LA DROITE DE REGRESSION A PARTIR DE L'ETALONNAGE
EXPERIMENTAL d'ETALONS de Ra²²⁶.

Calcul de la droite de régression ($Y = a + b \cdot X$), par la méthode des moindres carrés, afin de représenter les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une gamme de 20 solutions étalonnées de Ra²²⁶, à concentration croissante

Soit x : la concentration du Ra²²⁶ des solutions étalons,
 y : le nombre des impulsions enregistrées par unité de temps.

(I) $\sum (y-Y)^2$ doit être minimum.

L'équation (I) est minimum si

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = \frac{\sum x y - n\bar{x}\bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2}$$

Calculs

Activité de l'étalon en $10^{-10}c$

x	x^2
0,116	0,013456
0,138	0,019044
0,138	0,019044
0,232	0,053824
0,233	0,054239
0,276	0,076176
0,276	0,076176
0,465	0,216225
0,465	0,216225
0,581	0,337561
0,581	0,337561
0,690	0,476100
0,930	0,864900
0,930	0,864900
1,390	1,932100
1,390	1,932100
1,860	3,459600

I,860	3,459600
I,860	3,459600
I,860	3,459600

$$\begin{aligned}
 \sum x &= 16271 & \sum x^2 &= 21,328031 \\
 \bar{x} &= 16271 : 20 = 0,81355 & \sum (x - \bar{y})^2 &= \sum x^2 - n\bar{x}^2 \\
 \bar{x}^2 &= 0,662596 & &= 21,328031 \\
 n\bar{x}^2 &= 13,25192 & &= 13,25192 \\
 & & & \hline
 & & & 8,076111
 \end{aligned}$$

Nombre d'impulsions 15 minutes

y	y ²	x y
613	375769	71,108
575	330625	79,350
703	494209	97,014
1235	1525225	287,1375
1328	1763524	308,76
1353	1830609	373,428
1392	1937664	384,192
1814	3290596	843,510
2134	4553956	992,310
2813	7912969	1634,353
3266	10666756	1897,546
3085	9517225	2128,65
4461	19900521	4142,73
4696	22052416	4367,26
6133	37613689	8524,27
6621	43837641	9203,19
8980	80640400	1670,280
9113	83046769	16950,18
8649	74805201	16087,14
8698	75655204	16172,28

$$\begin{aligned}
 \sum y &= 77662 & \sum y^2 &= 481751028 & \sum x y &= 101181,3685 \\
 \bar{y} &= 3883,1 & \sum (y - \bar{y})^2 &= & & \\
 \bar{y}^2 &= 15078465,61 & \sum y^2 - n\bar{y}^2 &= & & \\
 n\bar{y}^2 &= 301569312,2 & &= 481751028 - \\
 & & & & & \hline
 & & & & & 301569312 \\
 & & & & & \hline
 & & & & & 180181716
 \end{aligned}$$

$$\overline{\overline{xy}} = 3160,8434$$

$$n \overline{\overline{xy}} = 63216,868$$

$$\Sigma xy - n \overline{\overline{xy}} = 37965$$

$$\text{Calcul de } b : \frac{37965}{8,076111} = 4700,9795$$

$$\text{Calcul de } a : \bar{y} - b\bar{x} = 3883 - 4701 \times 0,814 = 57,2$$

d'où l'équation
de la droite de régression

$$(1) Y - 3883 = 4701 (X - 0,814)$$

$$(2) Y = 57,2 + 4701 X$$

par conséquent si :

$$X = 1 \text{ (en } 10^{-10} \text{ c)}$$

$$Y = 4760$$

La formule ci-après permet de trouver l'activité du radon respectivement du radium d'une eau en picocuries/litre

$$\frac{(N - n) \cdot 1000 \times 100}{4760 \cdot V \cdot T}$$

N = nombre d'impulsions trouvées en 15 minutes

n = bruit de fond de l'appareil par 15 minutes

v = volume de l'échantillon en ml.

T = facteur dû à la décroissance du radon entre le moment du prélèvement et le début du barbotage.

- A N N E X E 9 -

=====

CALCUL de l'ERREUR STATISTIQUE 95 % DES MESURES EFFECTUEES

(erreur liée à la nature aléatoire de la radioactivité.)

Nous avons indiqué pour chaque mesure radiochimique l'erreur totale relative 95 %. Cela signifie donc que le résultat a 95 % de chances d'être compris entre les limites d'erreurs indiquées, compte tenu des seules fluctuations radioactives, soit:

N = nombre d'impulsions de l'échantillon enregistrées pendant le temps t_1 (exprimé en minutes)

n = nombre d'impulsions du bruit de fond enregistrées pendant le temps t_2

E = nombre d'impulsions de l'étalon enregistrées pendant le temps t_3

Erreur absolue 95 % de la mesure de l'échantillon:

$$\pm 1,96 \sqrt{\frac{N}{t_1} + \frac{n}{t_2}}$$

Erreur absolue 95 % de la mesure de l'étalon:

$$\pm 1,96 \sqrt{\frac{E}{t_3} + \frac{n}{t_2}}$$

Erreur relative 95 % de la mesure :

$$\pm \frac{\text{Erreur absolue} \times 100}{\text{Nombres d'impulsions nettes/minute}}$$

L'erreur totale 95 % relative s'obtient si on ajoute:

- a) l'erreur relative de la mesure de l'échantillon,
- b) l'erreur relative de la mesure de l'étalon,
- c) l'erreur relative de l'étalon lui-même.

DOSIMETRES UTILISES POUR EVALUER LA DOSE DE RAYONNEMENT γ EMISE
A LA SURFACE DES DEPOTS OCRES DE MONDORF.

Les dosimètres utilisés sont constitués par une chambre d'ionisation. La paroi extérieure constituant la cathode est un tube de bakélite enduit de graphite sur sa face interne. L'anode est formé par un fil métallique axial isolé du reste du tube. Le dosimètre chargé maintient environ 15 jours la tension reçue. Si l'appareil est soumis à un rayonnement, les ions formés produisent dans la chambre une chute de tension dont la mesure permettra de déterminer le rayonnement reçu.

- A N N E X E I I -

DETERMINATION DE LA DOSE DE RAYONNEMENT β DELIVREE AU NIVEAU DE
L'EPIDERME PAR L'APPLICATION EXTERNE DES DEPOTS OCRES.

La détermination de la dose absorbée par les tissus à partir d'une source β est un problème complexe, alors même qu'on est en présence d'une source ponctuelle composée d'un seul émetteur β . Cette difficulté tient de ce que les rayons β émis par un isotope, ont leurs énergies réparties suivant un spectre dont l'allure varie en fonction du numéro atomique de l'émetteur et en fonction de l'énergie maxima des rayons β émis.

La détermination de la dose absorbée se complique davantage et devient par là même moins rigoureuse lorsqu'on est en présence d'un mélange d'émetteurs β et lorsque la source n'est pas ponctuelle.

Nous avons mesuré l'activité des rayons β d'un échantillon de dépôt ocre dans les conditions suivantes:

I) L'activité était mesurée en couche "épaisse", c'est-à-dire, l'activité mesurée à la surface de l'échantillon avait une valeur limite quelle que fût l'épaisseur de l'échantillon. Cette épaisseur "limite" peut être déterminée par la formule de Feather (85 bis).

$$R \text{ (en mg./cm}^2\text{)} = 0,542 E - 0,133$$

E = énergie maxima β en Mev.

2) L'échantillon mesuré pouvait être considéré comme ayant une surface "limite" par rapport à la surface sensible du détecteur

situé au centre et à 2 mm au-dessus de la source. En effet, la surface de la fenêtre en mica du détecteur Geiger-Muller^(x) avait une surface de 4,9 cm², tandis que la surface de l'échantillon était de 30 cm².

3) Comme énergie moyenne maxima des rayons β émis, nous avons retenu la valeur de 1,33 Mev, qui correspond à l'énergie maxima du potassium⁴⁰.

La mesure effectuée, dans les conditions opératoires indiquées, a donné 0,34 imp./sec. et par cm² de surface sensible du tube Geiger-Muller.

L'équation de K.Z. Morgan (10) permet de calculer la dose β absorbée par les tissus mous à partir d'une source étendue externe de rayons β :

$$D \text{ rad} = 1,4 \times 10^{-9} N t P$$

N = nombre de particules β /cm²/sec.

t = temps en jours.

P = pouvoir d'arrêt du milieu absorbant.

$$P = \frac{S_a w P_m}{\rho_a}$$

S_a = ionisation spécifique des β en paires d'ions par cm.

$$S_a = 33 + 63 E_{\text{max}} - 0,9$$

w = nombre d'électrons volts nécessaires à la production d'une paire d'ions dans l'air (34 pour les rayons β dans l'air).

P_m = pouvoir d'arrêt des tissus mous ≈ 114 pour les particules β d'énergie maxima de 1,33 Mev

ρ_a = densité de l'air aux conditions normales (0,00129)

$$\text{La dose } D \text{ en rad} = 1,4 \times 10^{-9} \times 0,34 \times 2451660 = 1,166 \cdot 10^{-3} \\ (= 1,166 \text{ m-rad}).$$

(x) Appareillage Frieseke et Hoepfner.

- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE -

- 1) ALBERTI (G.).- Comportamento e dosaggio del RaB, RaD, ThB nelle Acque Naturali.
Annali di chimica (Roma), 1959, 49
- 2) ALBERTI (G.).- Un interessante caso di disequilibrio in rocce uranifere: accumulo di Radio D in tufi vulcanici e sua determinazione.
Comitato Nazionale per le Ricerche Nucleari (Roma), 1958.
- 3) AMMON (J.).- Uber die Radioaktivität der Thermalquelle in Bad Mondorf, Bestimmung ihres Radium- und Thorium Gehaltes.
Sonderdruck der Zeitschrift der Bäder und Klimaheilkunde, 1959, I, 27-32.
- 4) ANDJELKOVIC (M.) and RAJKOVIC (D.).-
- Extraction of thorium by a mixture of ethylacetate and acetone.
Proceedings of the Second United Nations International Conference, Geneva, 1958, 28, 210.
- 5) ATHAVALE (V.T.), OKE (K.P.) and TILLU (M.M.).
- Rapid determination of thorium in ores.
Anal. Chim. Act., 1959, 21, 6.
- 6) BAILLE (P.).- Intérêt et résultat du traitement de l'amibiase chronique par la cure thermale de Plombières chez le personnel militaire.
Nancy, impr. Berger-Levrault, 1960. (Thèse Méd., Nancy, 1960).
- 7) BANKS (C.V.), BOYD (C.H.).-
- Anal. Chem. 1953, 25, 416. Analyse in: Hyde (E.K.). The radiochemistry of thorium.
U.S. Atomic Energy Commission, 1960.
- 8) BANKS (C.V.).-Analysis of thorium. In: Progress in nuclear energy. Editor Kelley, Pergamon Press, London, 1959, 372 p.
- 9) BARKER (F.B.), THATCHER (L.L.).- Modified determination of radium in water.
An. Chem. 1957, 29, 1573.

- IO) BLATZ (H.) and COLL.- Radiation Hygiene Handbook.
Mc Graw-Hill Book Company, London, 1959, 1500 p.
- II) BOBACK (M.W.).- Ethyl acetate extraction of uranium from human and animal tissues. Health and Safety Division,
National Lead Company of Ohio (U.S.A.)
- I2) BOEVER (A.).- Recherches et réalisations nouvelles à la station thermale de Mondorf-Etat.
Revue technique luxembourgeoise, 1952, 2, 95-101.
- I3) BOONE (I.V.).- Toxicity, excretion and tissu distribution of ionium (Th^{230}), in rats.
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1958, 19, 285.
- I4) BUNNEY (L.R.), BALON (N.E.), PASCUAL (J.) and FOTI (S.).- Anion exchange behavior of several metal ions in HCL, HNO_3 and H_2SO_4 solutions with Dowex-2.
Anal. Chem., 1959, 31, 324.
- I5) BURTON (W.M.).- The radiochemical analysis of long-lived radon decay products and their use as natural atmospheric tracers.
Atomic Energy Research Establishment, Harwell,
Berkshire, 1960.
- I6) CHARLOT (G.) et BEZIER (D.).- Analyse quantitative minérale.
Masson, Paris, 1955, 821 p.
- I7) CHOPPIN (G.R.).- Ion exchange studies of the actinide elements.
J. of Chem. Educ., 1956, 36, 462.
- I8) COMMITTEE II.- Recommendations of the International Commission on Radiological Protection.
Pergamon Press, London, 1959, 233 p.
- I9) COMITE D'EXPERTS MIXTE OMS/FAO.- Méthodes d'analyse radiochimique.
Genève, Organisation Mondiale de la Santé, 1959, 173, 123 p.
- 20) DAMON (P.E.) et HYDE (M.I.).- Scintillation tube for the measurements of radioactive gases.
The Review of Scientific. Instr., 1952, 23, 766.
- 21) DANON (J.).- J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5953.
Analyse in: Hyde (E.K.).- The radiochemistry of thorium. U.S. Atomic Energy Commission, 1960.
- 22) DANON (J.).- J. Inorg. Nuclear Chem., 1958, 5, 237.
Analyse in: Hyde (E.K.).- The radiochemistry of thorium. U.S. Atomic Energy Commission, 1960.
- 23) DE (A.K.).- Separation of heavy metals. Pergamon Press,
London, 1961, 308 p.

- 24) DEFARES (J.G.) and SNEDDON (I.N.).- The Mathematics of medicine and biology.
Nord Holland Publishing Company, Amsterdam,
1960, 663 p.
- 25) DELABY (R.), CHARONNAT (R.) et JANOT (M.).- Les caractères physico-chimiques dominants des eaux minérales de Plombières.
Congrès des colites (Rapports), Plombières, 1935.
- 26) DELABY (R.), CHARONNAT (R.) et JANOT (M.).- La radioactivité des eaux de quelques sommets des Vosges.
J. Hydrologie et climatologie médicale, 1932,
3213, 616.
- 27) D'HUART (E.).- Les eaux minérales luxembourgeoises.
Arch. Trim. Inst. Grand-Ducal, Luxembourg, 1907,
3 et 4.
- 28) DIAMOND (R.M.), STREET (Jr.K.) and SEABORG (G.T.).-
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 1461.
Analyse in Hyde (E.K.).- The radiochemistry of thorium. U.S. Atomic Energy Commission, 1960.
- 29) FABRE, LOEPER (J.), REGNIER.- Communication à l'Académie de Médecine, 1939.
- 30) DIXON (B.E.).- A field method for determining total airborne lead. Analyst, 1960, 85, 122.
- 31) FRIEDLANDER (G.) and KENNEDY (J.W.).- Nuclear and Radiochemistry.
John Wiley & Sons, United States, 1955, 468 p.
- 32) FRITSCH (A.), PINSET (I.), HARSTROM et COURSAGET (J.).- Etude sur la teneur en produits radioactifs des eaux et des gaz des sources thermales de La Bourboule, du Mont-Dore et de Royat, Rapport CEA, 1960.
- 33) GESLIN (M.) et CHAHNZAROFF (D.).- Mesure de la radioactivité des eaux et des gaz naturels.
Ann. Guebhard-Severine, 1933, Neuchâtel.
- 34) GORDON (L.) and ROWLEY (K.).- Coprecipitation of radium with barium sulfate.
Anal. Chem. 1957, 29, 34.
- 35) GRIMALDI (F.S.) and FLETCHER (M.H.).- Thoron tartaric acid systems for spectrophotometric determination of thorium.
Anal. Chem., 1956, 28, 812.

- 36) GRIMBERT et BERTHOLLET.- Revue des techniques analytiques utilisées dans la prospection hydrogéochimique de l'uranium.
Commissariat à l'Energie Atomique, rapport I203.
- 37) GUEBEN (G.).- Sur la radioactivité des eaux thermales de Mondorf-les-Bains.
Bulletin Mondorf-Etat, 1935, 7, II.
- 38) HAGEMANN (F.J.).- Am. Chem. Soc., 1950, 72, 768.
Analyse in: Hyde (E.K.).- The radiochemistry of thorium. U.S. Atomic Energy Commission, 1960.
- 39) HARLEY (J.H.) and FOTI (S.).- Determination of microgram quantities of radium.
Nucleonics, 1952, 10, 45.
- 40) HEALY (J.W.).- A Review of the MPC's for natural thorium.
HW.- 40105, 1955.
- 41) HENRY (G.) and coll.- Radiochemical determination of radium in uranium milling process samples.
Analytical Chem., 1960, 32, 926.
- 41^B) HILL (C.R.).- Identification of α emitters in normal biological materials.
Health Physics, 1962, 8, 17-25.
- 42) HODGE (H.C.) and THOMAS (R.G.).- The questions of health hazards from the inhalation of insoluble uranium and thorium oxides.
Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1958, 15, 739.
- 43) HYDE (E.K.).- The radiochemistry of thorium. U.S. Atomic Energy Commission, 1960, 70 p.
- 44) JACOBS (S.).- Report CRL/AE54. Chemical Research Laboratory, Teddington, England, 1950.
- 45) JENKINS (E.N.) and SNEDDON (C.W.).- The monitoring of effluent for alpha emitters. United Kingdom Atomic Energy Research Establishment, doc. AERE C/R 1958, 2385.
- 46) JURAIN (G.).- Moyens et résultats d'étude de la radioactivité due au radon dans les eaux naturelles.
Geochimica et Cosmochimica Acta, Pergamon Press, 1960, 20, 51.

- 47) JURAIN (G.).- Signification géochimique des anomalies de teneur en radon des eaux des massifs cristallins et cristallophylliens.
C.R. Sommaire, Société Géologique de France, 1958, 14, 348.
- 48) JURAIN (G.).- Remarques sur la teneur en uranium des eaux des Vosges méridionales.
C.R. Ac. Sci. Paris, 1957, 245, 1071.
- 49) JURAIN (G.).- Sur la teneur en uranium d'eaux thermales du sud des Vosges.
C.R. Ac. Sci. Paris, 1955, 241, 1482.
- 50) KATZ (J.J.) and SEABORG.- The Chemistry of the actinide elements.
John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1957, 508p.
- 51) KINSMAN (S.).- Radiological Health Handbook. U.S. Department of Health, Education and Welfare, 1957, 355 p.
- 52) KIRBY (H.W.) and BRODBECK (R.M.).- Determination of radium²²⁶, actinium²²⁷ and thorium²²⁸ in human urine.
AEC Research and Development Report, 1954, MLM - 1003.
- 53) KORKISCH (J.) and TERA FOUAD.- Separation of thorium by anion exchange.
Anal. Chem. 1961, 9, 1264.
- 54) KOSTA (L.) and RAVNIK (L.).- Sodium hypophosphate as a reagent for the separation of thorium, zirconium and niobium.
Proceedings of the Second International Conference, Geneva, 1958, 28, 143.
- 55) KREBS (A.T.).- Radioactivity in man, beast and food.
Nature, 1962, 4816, 622.
- 56) LASSANCE (V.).- Les stations de cure pour cardio-vasculaires.
Cours de thérapeutique de la Faculté de Médecine de Paris, 1928.
- 57) LEPAPE(A.).- Les données numériques actuelles sur la radioactivité des sources thermales françaises.
Ann. Inst. Hydrologie et climatologie, 1924,2,44.
- 58) LEVINE (H.) and GRIMALDI (F.S.).- Collected papers on methods of analysis for thorium and uranium.
Geological Survey Bulletin, U.S. Gov't Printing Office, 1954, 1006.

- 59) LUCAS (H.).- Improved low - level scintillation counter for radon.
The Review of Scientific Instruments,
1957, 28, 680.
- 60) LUCIUS (M.).- La géologie des eaux thermales à Mondorf-les-Bains.
Les Cahiers luxembourgeois, 1946, 5/6, 321.
- 61) MARECHAL - CORNIL (J.) and PICCIOTTO (E.).- Separation of natural radioelements by mesityloxyde.
Bull. Soc. Chim. Belges, 1953, 62, 372.
- 62) MATTIS (P.A.).- Toxicological studies of certain thorium salts.
1950, NYO - I607.
- 63) MAYNEORD (W.V.), RADLEY (J.M.) and TURNER (R.C.).- Strahlen-therapie, 1959, 110, 431. Analyse in Krebs (A.T.).- Radioactivity in man, beast and food.
Nature, 1962, 4816, 622.
- 64) MEGY (J.).- Dosage du radon dans les roches.
Service des Constructions Electriques, Section d'Electronique Physique, 1957, rapport 73.
- 65) MEINKE (W.W.).- Report AECD, 1949, 2738, 262. Analyse in : Hyde (E.K.).- The radiochemistry of thorium.
U.S. Atomic Energy Commission, 1960.
- 66) MOORE (F.L.).- Radiochemical determination of ionium in uranium fluorination.
Am. Anal. Chem., 1958, 30, 1020.
- 67) MORET (L.).- Les sources thermominérales. Hydrologie. Géochimie. Biologie.
Masson, Paris, 1946, 146 p.
- 68) MORRISON (G.H.) and FREISER (H.).- Solvent extraction in analytical chemistry.
John Wiley & Sons, United States, 1957, 269 p.
- 69) MUTH (H.), RAJEWSKY (B.), HANTKE (H.J.) and AURAND (K.).- Health Phys., 1960, 2, 239. Analyse in : Krebs (A.T.). Radioactivity in man, beast and food.
Nature, 1962, 4816, 622.
- 70) PERKINS (R.W.) and KALKWARF (D.R.).- Determination of thorium in urine.
Analyt. Chem., 1956, 28, 1989.

- 71) POLLARD and Mc OMIE.- Chromatographic methods of inorganic analysis.
London, Butterworths Scientific Publications,
1953, 192 p.
- 72) POWER (W.H.), KIRBY (H.W.) and coll.- Separation of radium and barium by ion exchange elution.
Anal. Chem. 1959, 6, 1077.
- 73) RODIER (J.).- L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau.
Dunod, 1959, 358 p.
- 74) ROUBAULT (M.).- Sur la radioactivité de quelques sources sauvages de la Kabylie de Collo(Départ. de Constantine) .
Ac. Sci., Paris, 1936, 203, 100.
- 75) ROUBAULT (M.), GRANDPIERRE (R.), COPPENS (R.) et JURAIN (G.).- La radioactivité des eaux minérales. Rapport du Congrès International d'Hydrologie et de Climatologie. Lac d'Ischia, 1958.
- 76) ROUBAULT (M.), COPPENS (R.), JURAIN (G.).- Sur la teneur en radon des eaux froides de certaines régions de France.
C.R. Ac. Sci. Paris, 1959, 248, 715.
- 77) SANTENOISE (D.), MERKLEN (L.), FRANCK (C.), GRANDPIERRE (R.) et VIDACOVITCH (M.).- Etude physiologique du mode d'action de la cure de Plombières sur la motricité intestinale.
Congrès des Colites (Rapports), Plombières, 1935.
- 78) SILL (Cl.) and PETERSON (H.).- Fluorescence test for uranium in aqueous solution.
Bureau of Mines, Salt Lake City Division, Utah.
(U.S.A.), 1947.
- 79) SIMONIN (C.).- De l'action antispasmodique de Plombières-les-Bains, 1936, 117. Congrès des colites. Plombières, 1936, 117.
- 80) STEELE (T.W.) and TAVERNER (L.).- A Review of the chemical methods for the determination of uranium in ores, residues and products arising during processing. In: Progress in nuclear energy. Editor Kelley, Pergamon Press, London, 1959, 372 p.

- 81) STEHNEY (A.F.), WALLACE (D.E.) and ILCEWICZ (F.H.).- Butylphosphates as extractants of thorium from bone.
Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois
1956.
- 82) THOMASON (P.F.) and coll.- Anal. Chem. 1949, 21, 1239.
Analyse in: Hyde (E.K.).- The radiochemistry of
thorium. U.S. Atomic Energy Commission, 1960.
- 83) TURNER (R.C.), RADLEY (J.M.) and MAYNEORD (W.V.).- Nature, 1958,
181, 518.
- 84) UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY.- Analytical method for
the determination of the α activity due to
uranium in aqueous effluent.
Risley Warrington, Lancashire, 1959.
- 85) U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE.- Control of radon and daughters.
Public Health Service Publication, 1957, 494.
- 85bis) U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE.- Radiological Health Handbook.
Public Health Service Publication, 1957.
- 86) VAN DILLA (M.A.) and TAYSUM (D.M.).- Scintillation counter for
assay of radon gas.
Nucleonics, 1955, 13, 68.
- 87) WILLARD (H.), MOSEN (W.) and GARDNER (D.).- The determination
of small amounts of thorium in the presence
of uranium, titanium and tungsten.
AEC Research and Development Report, Oak Ridge,
Tennessee, 1955.

- TABLE DES MATIERES -

	<u>N° Pages:</u>
<u>AVANT-PROPOS</u>	I
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I.- RADIOACTIVITE NATURELLE DES EAUX</u>	2
<u>CHAPITRE II.- HYDROGEOLOGIE DE MONDORF ET DE PLOMBIERES</u>	11
I.- LA STATION THERMALE DE MONDORF	11
A) Nature des eaux de Mondorf	12
B) Indications thérapeutiques	14
C) Radioactivité des eaux de Mondorf	14
II.- LA STATION THERMALE DE PLOMBIERES	17
A) Nature des eaux de Plombières	17
B) Indications thérapeutiques	19
C) Radioactivité des eaux de Plombières	20
<u>CHAPITRE III.- DOSAGE DE L'URANIUM NATUREL</u>	22
I.- PROPRIETES DE L'URANIUM NATUREL	22
II.- DOSAGE DE L'URANIUM NATUREL	24
A) Isolement de l'uranium	24
1) Séparation chromatographique	25
2) Séparation par extraction organique	26
Mode opératoire	29
B) Dosage fluorimétrique	31
1) Principe	31
2) Propriétés des flux	31
3) Mode opératoire	34
a) Matériel et Réactifs	34
b) Technique	34
c) Calcul et expression des résultats	35
III.- CONTROLE DE LA METHODE	36
A) Durée de l'extraction nécessaire pour avoir un rendement voisin de 100 %	36
B) Rôle des impuretés	37
C) Précision de la méthode de dosage de l'uranium.	38

IV.- RESULTATS OBTENUS POUR LES EAUX DE MONDORF ET DE PLOMBIERES.....	40
A) Teneur en U^{nat} des eaux de Mondorf-les-Bains	41
B) Teneur en U^{nat} des eaux de Plombières.....	42
 <u>CHAPITRE IV.- DOSAGE DU THORIUM NATUREL.</u>	44
I.- PRINCIPALES PROPRIETES RADIOPHYSIQUES ET CHIMIQUES DU THORIUM NATUREL	44
A) Propriétés radiophysiques	44
B) Propriétés chimiques	46
II.- METHODE DE DOSAGE	47
A) Principe de la méthode	47
1) extraction au T.T.A.	48
2) dosage colorimétrique	50
B) Mode opératoire	51
1) réactifs	51
2) matériel	52
3) technique	52
III.- CONTROLE DE LA METHODE	53
A) Rendement de la méthode	53
B) Interférences	53
IV.- RESULTATS DES MESURES POUR LES EAUX DE MONDORF ET DE PLOMBIERES.	58
A) Teneur en Th^{nat} des eaux et des dépôts de Mondorf les Bains.	59
B) Teneur en Th^{nat} des eaux de Plombières.	60
 <u>CHAPITRE V : DOSAGE DU POTASSIUM 40.</u>	61
<u>CHAPITRE VI: DOSAGE DU RADIUM²²⁶ ET DU RADON²²².</u>	63
I.- PROPRIETES DU RADIUM ²²⁶ DU RADON ²²² ET DE LEURS PRODUITS DE FILIATION.	63

II.- EQUILIBRE RADIOACTIF DU Ra ²²⁶ ET DE SES DESCENDANTS	65
A) Equilibre transitoire	66
B) Equilibre séculaire	68
C) Equilibre séculaire radium ²²⁶ - radon ²²²	70
D) Equilibre transitoire: radon ²²² - descendants directs.	71
III.-DOSAGE DU RADON ²²² et du RADIUM ²²⁶	72
A) Mesures directes du radium	72
B) Mesures indirectes du radium ²²⁶	73
C) Mesures du radon ²²²	73
IV.- METHODE UTILISEE POUR LA DETERMINATION DU RADON ²²² ET DU RADIUM ²²⁶ DANS LES EAUX DE MONDORF LES BAINS ET DE PLOMBIERES	76
A) Préparation des ballons	76
1) collage de la pastille de plexiglass	76
2) dépôt de la couche de sulfure de zinc	77
3) peinture des ballons	77
B) Appareillage utilisé	78
C) Choix des conditions de travail	78
1) choix de la haute tension	78
2) choix du seuil de discrimination	79
D) Préparation et mesure des échantillons:	82
1) dosage du radium ²²⁶	82
2) dosage du radon ²²²	84
E) Etalonnage de la méthode	85
V.- RESULTATS OBTENUS POUR LES EAUX DE MONDORF ET DE PLOMBIERES:	89
A) Teneur en Rn ²²² des eaux de Mondorf-les-Bains	89
B) Teneur en Rn ²²² des gaz des sources de Mondorf-les-Bains	90
C) Teneur en Rn ²²² des eaux de Plombières	91
D) Teneur en Rn ²²² de l'étuve romaine (chambre à vapeurs) de Plombières	92
E) Teneur en Ra ²²⁶ des eaux de Mondorf-les-Bains	93
F) Teneur en Ra ²²⁶ des dépôts ferrugineux des eaux de Mondorf.	94
G) Teneur en Ra ²²⁶ des eaux de Plombières	95

<u>CHAPITRE VII : DOSAGE DU PLOMB</u> ²¹⁰ (RaD)	96
I.- PRINCIPE DU DOSAGE	96
A) Séparation chimique	96
B) Mesure physique	97
II.- SEPARATION CHIMIQUE DU Pb ²¹⁰	98
A) Concentration des eaux minérales	98
B) Extraction du Pb ²¹⁰	100
1) réactifs utilisés	100
2) mode opératoire	101
III.- MESURE PHYSIQUE	103
A) Isotopes radioactifs extraits	103
B) Elimination des radiations α du Po ²¹⁰	105
IV.- CONTROLE DE LA METHODE	107
A) Rendement de la méthode	107
B) Absence d'extraction de Ra ²²⁶	108
C) Absence d'extraction de U ^{nat}	108
D) Travaux de Burton et Stewart.	109
V.- RESULTATS OBTENUS POUR LES EAUX DE MONDORF ET DE PLOMBIERES.	110
A) Teneur en Pb ²¹⁰ des eaux de Mondorf-les-Bains.	110
B) Teneur en Pb ²¹⁰ des eaux de Plombières.	111
<u>CHAPITRE VIII.- CONCLUSION GENERALE.</u>	112
<u>CHAPITRE IX.- ANNEXES.</u>	119
<u>Annexe I</u> : Remarques sur les Concentrations Maximales Admissibles des radioéléments naturels - (Chap: Radioactivité des eaux).	119
<u>Annexe 2</u> : Description du fluorimètre (Chap: Dosage de l'uranium naturel).	124
<u>Annexe 3</u> : Description du système de chauffage permettant la fusion du flux (Chap: Dosage de l'uranium naturel).	126

<u>Annexe 4</u> : Vérification de différentes méthodes de séparation de traces de thorium dans les eaux minérales (Chap.: Dosage du thorium naturel)	I27
<u>Annexe 5</u> : Etablissement de la formule générale, qui permet de calculer le nombre d'atomes d'un fils radioactif au temps t, à partir du nombre connu d'atomes d'un parent au temps 0 et du nombre connu d'atomes du fils au temps 0. (Chap.: Dosage du Ra ²²⁶ et du Rn ²²²).	I30
<u>Annexe 6</u> : Tableau d'accumulation de % du Rn ²²² à partir du Ra ²²⁶ . (Chap.: Dosage du Ra ²²⁶ et du Rn ²²²).	I32
<u>Annexe 7</u> : Tableau de décroissance du Rn ²²² (Chap.: Dosage du Ra ²²⁶ et du Rn ²²²).	I33
<u>Annexe 8</u> : Calcul de la droite de régression de l'étalonnage de la méthode de dosage du Ra ²²⁶ - Rn ²²² (Chap.: Dosage du Ra ²²⁶ et du Rn ²²²).	I34
<u>Annexe 9</u> : Calcul de l'erreur statistique 95 % des mesures effectuées (Chap.: Dosage du Ra ²²⁶ - Rn ²²² et Pb ²¹⁰).	I37
<u>Annexe 10</u> : Dosimètres utilisés pour évaluer la dose de rayonnement γ émise à la surface des dépôts ocres de Mondorf.	I38
<u>Annexe 11</u> : Détermination de la dose de rayonnement β délivrée au niveau de l'épiderme par l'application externe des dépôts ocres de Mondorf. (Chap.: Conclusion générale).	I39
<u>INDEX BIBLIOGRAPHIQUE</u>	I41
<u>TABLE DES MATIERES</u>	I49

VU,

NANCY, le 4 Mai 1962.

Le Président de Thèse,

Signé: A. MEUNIER

Vu et approuvé,

NANCY, le 4 Mai 1962

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

Signé: A. BERNANOSE.

Vu et permis d'imprimer,

NANCY, le 12 Mai 1962,

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université,

Signé: P. IMBS.

UDART ET CLÉMENT
Relieurs

11, Rue Sainte-Anne

NANCY

Tél. 52.80.09

